

Forschungszentrum Jülich



Institut für Schicht- und Ionentechnik

***Laserkristallisierung amorpher
Siliziumschichten für
photovoltaische Anwendungen***

Andreas Wohllebe

***Laserkristallisierung amorpher
Siliziumschichten für
photovoltaische Anwendungen***

Andreas Wohllebe

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3513
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3513
D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Laserkristallisierung amorpher Siliziumschichten für photovoltaische Anwendungen

Kurzfassung: Mikrokristallines Silizium ist vor allem wegen seiner erhöhten Absorption im nahen Infrarot gegenüber amorphem Silizium für die Herstellung von Dünnschicht-Stapelzellen interessant. Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung mikro- bzw. polykristalliner Siliziumschichten bei niedrigen Temperaturen auf preiswerten Substraten wie z. B. Corning-Glas durch Laserkristallisierung mit Hilfe eines gepulsten Nd-YAG-Lasers bei Wellenlängen von 1064 und 532 nm. Bei 1064 nm ist eine Kristallisierung von amorphen Siliziumschichten einer Dicke bis zu 800 nm möglich. Die Kristallite erstrecken sich von der Substratgrenzfläche bis zur Schichtoberfläche, zeigen eine laterale Ausdehnung von mehreren hundert nm sowie eine scharfe Grenzfläche zum Substrat und somit vielversprechende Eigenschaften für photovoltaische Anwendungen. Eine Vorzugsorientierung der Kristallite wurde nicht beobachtet. Unter Berücksichtigung der Kristallitgrößen und der Oberflächenmorphologie von Schichten einer Dicke von 400-500 nm lag die optimale Pulsenergie pro cm^2 zwischen 200 und 400 mJ. Schichten, die bei 1064 nm Anregungswellenlänge kristallisiert wurden, zeigen eine mit der Pulsenergie zunehmende Oberflächenrauigkeit in der Größenordnung der Schichtdicke, die bei $\lambda=532$ nm nicht zu beobachten ist. Dieser Unterschied ist auf nichtlineare selbstverstärkende Effekte für die Probenerwärmung bei 1064 nm zurückzuführen, die bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm keine Rolle spielen. Simulationsrechnungen ergeben für die a-Si-Schichten bei den verwendeten Energiedichten für $\lambda=1064$ nm einen mittleren Absorptionskoeffizienten, der um etwa einen Faktor 7 über dem linearen Wert liegt. Die Abhängigkeit der Kristallitgrößen von der Pulsenergie bei $\lambda=532$ nm konnte mit Hilfe von Simulationsrechnungen auf die Aufschmelztiefe der Schichten zurückgeführt werden, wobei eine maximale Kristallitgröße nur bei einem vollständigen Aufschmelzen erreicht wird. Mit Hilfe von strukturierter Laserkristallisierung wurde gezeigt, daß laserkristallisierte Keimpunkte in einer amorphen Matrix bei anschließender thermischer Kristallisierung eine höhere durchschnittliche Kristallitgröße (bis 2 μm) im Vergleich zu rein thermisch kristallisiertem Material bewirken. Der Grund ist eine bevorzugte Nukleation an der Grenzfläche der laserkristallisierten Punkte in Verbindung mit einer erhöhten Kristallisationsgeschwindigkeit an Zwillings Ebenen. Epitaxieversuche haben gezeigt, daß PECVD-Silizium epitaktisch auf CoSi_2 gewachsen werden kann, welches daher für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen interessant ist.

Laser Crystallization of Amorphous Silicon Films for Photovoltaic Applications

Abstract: Due to its enhanced absorption in the near infrared with respect to amorphous Silicon microcrystalline Silicon is a promising material for the preparation of stacked thin film solar cells. The aim of this work is the preparation of micro- or polycrystalline Silicon films at low temperatures on low cost substrates like Corning-Glass by laser crystallization using a Nd-YAG-laser at excitation wave lengths of 1064 and 532 nm. At 1064 nm a crystallization of amorphous silicon films up to a thickness of 800 nm is possible. The crystallites extend from the substrate interface to the surface of the film and show a lateral extent of several hundred nm as well as a sharp interface to the substrate which are promising properties for photovoltaic applications. No preferential orientation was observed. With respect to the crystallite size and the surface morphology of films with a thickness of 400-500 nm the optimum pulse energy per cm^2 was found between 200 and 400 mJ. Films crystallized at an excitation wavelength of 1064 nm show an increasing surface roughness in the order of magnitude of the film thickness with increasing pulse energy which can not be observed at $\lambda=532$ nm. This difference is caused by nonlinear selfamplifying effects of the heating of the film at 1064 nm which are of no importance at 532 nm. Computer simulations show an enhanced absorption coefficient of the a-Si-films at the used energy densities which is seven times higher than the linear value. The pulse energy dependence of the crystallite size at $\lambda=532$ nm could be attributed to the melting depth of the film by computer simulations showing a maximum grain size if the film is totally melted. Structured laser crystallization revealed that laser crystallized seed points in an amorphous matrix cause larger grain sizes (up to 2 μm) in a subsequent thermal annealing step with respect to thermal crystallized silicon without a seed pattern. This enhanced crystallite size is due to preferential nucleation at the laser crystallized spots in combination with an enhanced crystal growth speed at twin boundaries. Epitaxy experiments have shown that PECVD-silicon can be epitaxially grown on CoSi_2 , which is thus promising for an application in thin film solar cells.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die untersuchten Materialsysteme	3
2.1.	Amorphes (hydrogenisiertes) Silizium	3
2.2	Mikrokristallines (hydrogenisiertes) Silizium	4
2.3	Das System Kobalt / Silizium	5
3	Konzepte	6
3.1	Ideales polykristallines Silizium für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen	6
3.2	Konzepte zur Optimierung polykristalliner Siliziumschichten	8
4	Depositionsmethoden	12
4.1	Plasmagestützte CVD (PECVD)	12
4.2	Molekularstrahlepitaxie (MBE)	12
5	Kristallisierung	14
5.1	Laserkristallisierung	15
5.1.1	Simulationsrechnungen	18
5.2	Thermische Kristallisierung	24
6	Charakterisierungsmethoden	26
6.1	Raman-Spektroskopie	26
6.2	Röntgenbeugung (XRD)	27
6.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	28
6.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	29
6.5	Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)	29
6.6	Photothermische Deflexionsspektroskopie (PDS)	30

7 Experimentelles	31
7.1 Aufbau der Apparaturen zur Laserkristallisierung	31
7.1.1 Der Nd-YAG-Laser	32
7.1.2 Die Laser-Mikroskop-Einheit	37
7.1.3 Die Dreistrahl-Interferenzanlage	42
7.1.4 Die Aufdampfanlage (Ausblick)	45
7.2 Probenpräparation	47
7.2.1 Laserkristallisierung	47
7.2.1.1 Homogene Kristallisierung	47
7.2.1.2 Strukturierte Kristallisierung	48
7.2.2 Epitaxieversuche mit CoSi_2 -Schichten	49
8 Ergebnisse und Diskussion	51
8.1 Kristallisierung	51
8.1.1 Probenvorbehandlung	51
8.1.1e Ergebnisse	51
8.1.1d Diskussion	54
8.1.2 Homogene Kristallisierung	56
8.1.2.1 Strukturelle Untersuchungen bei 1064 nm Anregungs- wellenlänge	56
8.1.2.1e Ergebnisse	56
8.1.2.1d Diskussion	69
8.1.2.2 Einfluß der Anregungswellenlänge und der Substrattemperatur auf die strukturellen Eigenschaften	77
8.1.2.2e Ergebnisse	77
8.1.2.2d Diskussion	83
8.1.2.3 Einfluß der Substrate	91
8.1.2.3e Ergebnisse	91
8.1.2.3d Diskussion	95
8.1.2.4 cw-Laserkristallisierung	98
8.1.2.4e Ergebnisse	98
8.1.2.4d Diskussion	103
8.1.3 Strukturierte Kristallisierung	109
8.1.3e Ergebnisse	109
8.1.3d Diskussion	122
8.2 Epitaxieversuche mit CoSi_2 -Schichten	128
8.2e Ergebnisse	128
8.2d Diskussion	134

9 Zusammenfassung und Ausblick	136
Anhang: Erläuterungen zu den Simulationsrechnungen	139
Literaturverzeichnis	144
Danksagung	149

1 Einleitung

Die großflächige Herstellung mikro- bzw. polykristalliner Siliziumschichten bei niedrigen Temperaturen auf preiswerten Substraten ist für viele Anwendungen in der Dünnschichttechnologie interessant. Der Einsatz solcher Schichten in Solarzellen und in Dünnschichttransistoren für Flachbildschirme und die Sensortechnik sind Beispiele für die Bedeutung der Erforschung und Optimierung solcher Herstellungsprozesse.

Mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si}$) stellt für die Photovoltaik vor allem wegen seiner erhöhten Absorption im nahen Infrarot (IR) gegenüber amorphem Silizium ein interessantes Material dar [1]. Geringe Defektdichten, hohe Ladungsträgerkonzentrationen und Ladungsträgerbeweglichkeiten bis zu $800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ werden in hydrogenisierten mikrokristallinen Siliziumfilmen auf amorphen Substraten beobachtet [2]. Mikrokristalline Dünnschichtsolarzellen weisen große Kurzschlußströme auf [1, 3] und eignen sich zur Herstellung von Tandemsolarzellen mit hohem Wirkungsgrad [4]. Dabei wird der kurzwellige Teil des Sonnenlichtes von einer in diesem Energiebereich stark absorbierenden oberen Zelle aus amorphem Silizium genutzt, während das langwellige Licht von einer darunterliegenden mikrokristallinen Zelle absorbiert wird.

Laserkristallisierung von amorphen Siliziumfilmen ist eine Methode zur Herstellung von mikro- oder polykristallinem Silizium auf preiswerten Substraten wie z. B. Glas. Vor allem eine Bestrahlung durch kurze Laserpulse erzeugt einen hohen Temperaturgradienten normal zu den Schichten [5]. Dies erlaubt ein Aufschmelzen der Oberflächenfilme bei gleichzeitiger Reduzierung der Diffusion von Atomen im Bereich der Grenzfläche zwischen den Schichten und den temperaturempfindlichen Substraten. Da die Diffusionskoeffizienten im Festkörper um mehrere Größenordnungen kleiner sind als in der flüssigen Phase, ist neben dem Aufschmelzen der Filme auch eine schnelle Festphasenkristallisierung interessant.

Für eine ausreichende Lichtabsorption mikrokristalliner Solarzellen im langwelligen Bereich sind Schichtdicken von mehreren Mikrometern erforderlich. Eine Abscheidung mikrokristalliner Siliziumschichten z. B. durch plasmagestützte Deposition aus der Gasphase (PECVD) wurde bisher nur bei Depositionsraten von einigen $\text{\AA}/\text{s}$ erreicht [6]. Daher können eine schnelle Deposition von amorphem Silizium und eine anschließende Laserkristallisierung die Prozeßdauer zur Herstellung mikrokristalliner Schichten der entsprechenden Dicke wesentlich verringern.

Die Ladungsträger in Dünnschichtsolarzellen werden normal zu den Schichten extrahiert. Dabei ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit während des Überwindens defektreicher Korngrenzen besonders groß. Im Idealfall sollten sich daher die möglichst defektfreien Kristallite von der Substratgrenzfläche bis zur Schichtoberfläche erstrecken. Durch eine maximale laterale Ausdehnung dieser säulenförmigen Kristallite wird die Dichte der Korngrenzen minimiert.

Um die für photovoltaische Anwendungen geforderten Eigenschaften der mikrokristallinen Siliziumschichten zu realisieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Konzepte verfolgt. Dazu gehört die Ausnutzung des erhöhten Absorptionskoeffizienten im nahen IR von mikrokristallinem gegenüber amorphem Silizium. Durch selektives Kristallitwachstum in einer amorphen Matrix sollen die Körner vergrößert werden. Daher wurde u. a. die gepulste Laserkristallisierung bei 1064 nm untersucht, welche darüber hinaus eine Kristallisierung dickerer Schichten im Vergleich zu kürzeren Anregungswellenlängen erlaubt. Ferner wurden mit Hilfe strukturierter Laserkristallisierung kristalline Punktmuster in amorphen Schichten erzeugt, die als Kristallisationskeime bei einer vollständigen Kristallisierung der Schichten dienen. Diese Methode soll ein durch die Keime kontrolliertes Kristallitwachstum verursachen, um die laterale Ausdehnung der Körner zu erhöhen.

In einem weiteren Konzept wurden die Eigenschaften von Kobaltdisilizid (CoSi_2) genutzt, um auf diesem Material mikro- oder polykristalline Siliziumschichten zu erzeugen. CoSi_2 kristallisiert aus der amorphen Phase bereits bei niedrigeren Temperaturen als Silizium. Seine geringe Gitterfehlانpassung ermöglicht ein epitaktisches Wachstum von Silizium, wodurch ebenfalls eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften der mikrokristallinen Schichten erreicht werden soll. Eine gut leitende metallische CoSi_2 -Schicht kann gleichzeitig als Rückseitenkontakt einer Dünnschichtsolarzelle genutzt werden.

Zur Laserkristallisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Anlage aufgebaut, deren Kernstück ein gepulster Nd-YAG-Laser darstellt. Die Laserpulse können in ein mit einem schrittmotorgesteuerten Verfahrtschiff ausgestattetes modifiziertes Mikroskop eingekoppelt werden. Sowohl der Laser als auch der Mikroskoptrichter sind computergesteuert und entsprechend synchronisiert. Dies erlaubt sowohl eine genau reproduzierbare Erzeugung beliebiger kristalliner Muster in amorphen Schichten als auch eine automatisierte großflächige Herstellung mikrokristalliner Filme. Für diese Laser-Mikroskop-Einheit wurde ein spezieller Hochtemperatur-Vakuumprobenhalter konstruiert [7]. Zur großflächigen Erzeugung kristalliner Punkt- und Streifenmuster wurde eine Dreistrahl-Interferenzanlage aufgebaut. Die Laserpulse sollen ferner in eine vorbereitete Aufdampfanlage eingekoppelt werden, um mikro- bzw. polykristalline Schichten mit den für photovoltaische Anwendungen erforderlichen Dicken durch Laserkristallisierung während des Aufdampfprozesses herzustellen.

2 Die untersuchten Materialsysteme

2.1 Amorphes (hydrogenisiertes) Silizium

Amorphes (hydrogenisiertes) Silizium, a-Si (:H) ist ein tetraedrisch gebundener Halbleiter. Jedes Siliziumatom ist in der Regel von vier nächsten Nachbarn umgeben. Es besteht zwar ähnlich wie in kristallinem Silizium eine Nahordnung, eine Fernordnung wird jedoch wegen der Variation der Bindungswinkel und -längen nicht aufgebaut. Die atomare Struktur sowie die Bandstruktur von a-Si und a-Si:H im Vergleich zu c-Si sind in Abb. 2.1 dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung und eine Übersicht der Eigenschaften von amorphem (hydrogenisiertem) Silizium findet sich z. B. in [8, 9].

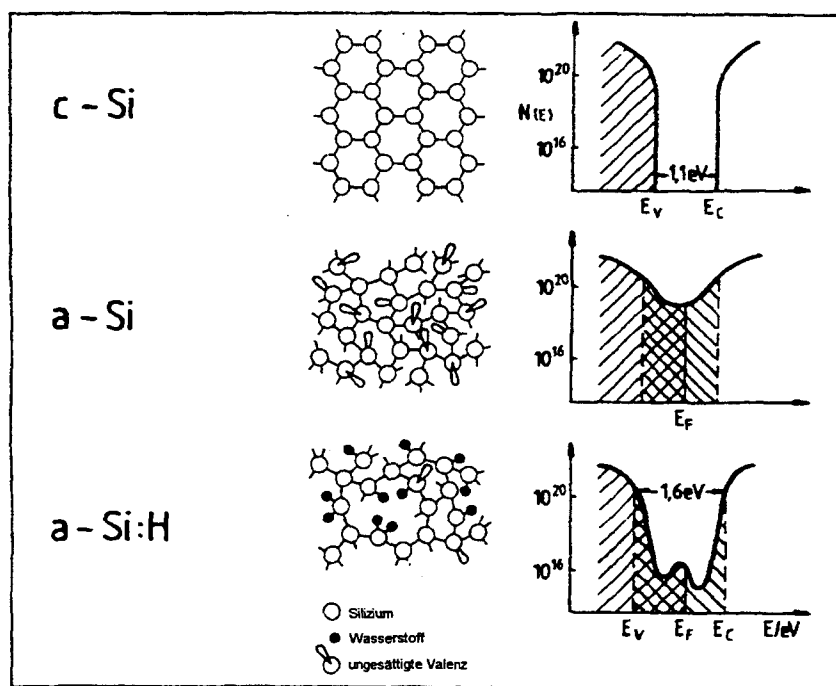


Abb. 2.1: Atomare Struktur und Bandstruktur von a-Si und a-Si:H im Vergleich zu c-Si [10].

In amorphem Silizium kommt es auf Grund der starren tetraedrischen Bindung vor, daß einzelne Bindungen nicht abgesättigt werden können. Es entstehen sog. „dangling bonds“, welche zu einer hohen Zustandsdichte von bis zu $10^{20}\text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ in der Bandlücke des Materials führen [11]. Diese Defekte begünstigen eine nichtstrahlende Rekombination von Ladungsträgern und erschweren dadurch den Einsatz des Materials in Solarzellen. Durch den

Einbau von Wasserstoff, wie er z. B. bei der Herstellung amorpher Siliziumschichten durch PECVD (s. Kap. 4.1) erfolgt, können die freien Bindungen abgesättigt werden. Auf diese Weise kann die Zustandsdichte in der Bandlücke auf $10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ gesenkt werden.

Im Gegensatz zu c-Si ist bei amorphem Silizium die Bandlücke nicht scharf begrenzt, sondern besitzt exponentielle Ausläufer, sog. „tails“. Die elektronischen Zustände unterhalb der Valenzbandoberkante E_V bzw. oberhalb der Leitungsbandunterkante E_C sind wie beim kristallinen Silizium ausgedehnt. In den Bandausläufern dagegen finden sich lokalisierte Zustände. Deshalb wird der Bereich zwischen E_V und E_C auch als Beweglichkeitslücke bezeichnet. Wegen der größeren Bandlücke von a-Si:H im Vergleich zu c-Si ist der Absorptionskoeffizient bei Photonenenergien zwischen 1.1 und etwa 1.6 eV deutlich niedriger. Bei höheren Energien absorbiert a-Si:H dagegen stärker als c-Si. Einen Überblick über die elektrischen und optischen Eigenschaften liefert z. B. [12].

2.2 Mikrokristallines (hydrogenisiertes) Silizium

Als mikrokristallin wird im Rahmen dieser Arbeit Silizium bezeichnet, das aus einzelnen Kristalliten einer Größe bis zu etwa einem μm besteht. Bei Körnern oberhalb dieser Größe wird die Bezeichnung polykristallin verwendet. Im Bereich der Korngrenzen existiert eine hohe Dichte struktureller Defekte durch nicht abgesättigte Bindungen. Das Energieniveau dieser „dangling bonds“ liegt etwa in der Mitte der Bandlücke. Daher werden die elektrischen Eigenschaften des (unhydrogenisierten) Materials wie Leitfähigkeit, Mobilität und Lebensdauer der Ladungsträger entscheidend von den Korngrenzen bestimmt. Durch den Einbau von Wasserstoff können die „dangling bonds“ wie bei amorphem Silizium (s. Kap. 2.1) abgesättigt werden.

Neben der Ladungsträgerstreuung an Korngrenzen werden freie Ladungsträger aus den Körnern in Defektzuständen im Bereich der Korngrenzen gefangen. Hier bildet sich eine Verarmungszone und damit eine Energiebarriere aus, welche den Transport behindert. Die Theorie des Transports in polykristallinem Silizium wurde von Seto entwickelt und ist in [13-15] ausgeführt. Ob diese Theorie auch für die hier betrachteten Korngrößen gilt, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Die Transporteigenschaften sind von der mittleren Korngröße und der Barrierenhöhe abhängig. Die Barrierenhöhe wird ihrerseits durch die Defektzustandsdichte an den Korngrenzen und die Dotierung des Materials beeinflusst.

Der Absorptionskoeffizient von $\mu\text{c-Si:H}$ entspricht im wesentlichen demjenigen von einkristallinem Material. Im Bereich oberhalb 1.5 eV liegt der Absorptionskoeffizient jedoch höher, zwischen denjenigen von c-Si und a-Si:H, da sowohl eine amorphe Phase als auch Lichtstreuung an Grenzschichten die Lichtabsorption im kurzwelligen Bereich erhöhen kann. Im Energiebereich der Bandlücke, unterhalb von 1.1 eV, absorbiert $\mu\text{c-Si:H}$ ebenfalls stärker als c-Si. Die Zustände innerhalb der Bandlücke verursachen diese erhöhte Absorption.

2.3 Das System Kobalt / Silizium

Das Disilizid CoSi_2 stellt die stabilste Phase des Systems Kobalt / Silizium dar. Das Co-Si-Phasendiagramm [16] zeigt u. a. auch die Existenz von CoSi und Co_2Si . CoSi_2 ist kongruent schmelzend bei einer Temperatur von 1326°C und besitzt eine Kristallisationsenthalpie von 24.6 kcal/mol [17]. CoSi_2 ist ein Metall mit einem sehr geringen spezifischen Widerstand. Einkristalline CoSi_2 -Schichten (in Si(100) vergraben) haben bei 300 K einen spezifischen Widerstand von 13 bis 14 $\mu\Omega\text{cm}$ [18]. Da sich CoSi_2 zudem epitaktisch auf Silizium herstellen läßt, ist es für die Mikroelektronik als Leiterbahn- oder Kontaktmaterial von besonderem Interesse. CoSi_2 wird z. B. durch Festphasenkristallisation [19-21], MBE [22, 23], Ionenstrahlsynthese [24, 25] oder Allotaxie [26] epitaktisch auf Silizium gewachsen bzw. in Silizium vergraben.

CoSi_2 kristallisiert in der CaF_2 -Struktur mit einem Gitterparameter von $a = 5.364 \text{ \AA}$ (bei Raumtemperatur). Jedes Kobaltatom besitzt acht Siliziumatome als nächste Nachbarn, während die Siliziumatome tetraedrisch von vier Kobaltatomen umgeben sind. Die Gitterfehlانpassung gegenüber Silizium ($a = 5.431 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur) beträgt daher etwa -1.2 %. Da der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von CoSi_2 ($9.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [27] etwa viermal so groß ist wie der von Silizium ($2.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), verringert sich die Gitterfehlانpassung mit steigender Temperatur.

3 Konzepte

3.1 Ideales polykristallines Silizium für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen

Um eine ausreichende Lichtabsorption mikrokristalliner Dünnschichtsolarzellen im langwelligen Bereich zu gewährleisten, müssen die Schichten eine Dicke von mehreren Mikrometern aufweisen. In solchen Solarzellen ist ein Transport der Ladungsträger normal zu den mikrokristallinen Schichten erforderlich. Diese müssen dabei in der Regel Korngrenzen überwinden, so daß ihr Transport erschwert wird (vgl. Kap. 2.2). Ferner ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit im Bereich defektreicher Korngrenzen besonders hoch.

Die Herstellung geeigneter mikro- bzw. polykristalliner Siliziumschichten auf preiswerten Substraten wie z. B. Corning-Glas wird durch die geringe thermische Belastbarkeit dieser Substrate erschwert. Die Erweichungstemperatur von Corning-Glas z. B. liegt bei etwa 600°C [28]. Die erforderliche Temperaturbegrenzung des Depositions- oder Kristallisierungsprozesses limitiert die Kristallitgröße und -qualität der mikro- bzw. polykristallinen Siliziumschichten. Die Laserkristallisierung (vgl. Kap. 5.1) ist eine Methode, bei der die Erzeugung eines Temperaturgradienten eine Kristallisierung der Siliziumschicht bei höheren Temperaturen und gleichzeitiger Schonung des Substrats ermöglicht.

Ungeordnet gewachsene, aus zufälligen Nukleationen entstandene mikro- oder polykristalline Siliziumschichten zeigen i. a. die in Abb. 3.1a angedeuteten strukturellen Eigenschaften. Es existieren große Körner, aber auch Ansammlungen sehr kleiner Kristallite. Die Körner reichen i. a. nicht von der Substratgrenzfläche bis zur Schichtoberfläche, so daß bei einer Extraktion der Ladungsträger normal zur Schicht die Überwindung von Korngrenzen erforderlich ist. Im Idealfall erstrecken sich daher die Kristallite von der Substratgrenzfläche bis zur Oberfläche der Schicht (vgl. Abb. 3.1b). Die Ladungsträger können normal zur Schicht extrahiert werden, ohne dabei eine Korngrenze passieren zu müssen. Die laterale Ausdehnung der Kristallite soll möglichst maximal sein, da die Ladungsträger durch eine laterale Diffusion auch seitlich in den Bereich einer Korngrenze gelangen können. Bei einer Diffusionszelle muß daher die laterale Ausdehnung der Kristallite größer als die Schichtdicke sein. Existiert jedoch in der Schicht ein (homogenes) Feld wie in einer Driftzelle, so werden die Ladungsträger schneller extrahiert. Die maximale Zeit, in der ein Ladungsträger aus einer Schicht der Dicke s herausdriftet beträgt

$$t = s / \mu E , \quad (3.1)$$

wobei μ die Ladungsträgerbeweglichkeit und E die Feldstärke bezeichnet. Für die Diffusionslänge L während dieser Zeit gilt

$$L = \sqrt{\mu \cdot k \cdot T \cdot t / e} . \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet e die Elementarladung. Einsetzen von (3.1) in (3.2) ergibt

$$L = \sqrt{k \cdot T / U \cdot e \cdot s} . \quad (3.3)$$

Bei einer typischen Spannung von $U=0.5 \text{ V}$ ergibt sich $L \approx 0.23 \cdot s$, d. h. die Kristallite dürfen schmaler sein als die Schichtdicke. Ferner sollen die Korngrenzen gut definiert sein, um die Defekte auf möglichst wenige Atomlagen zu begrenzen. Bei defektfreiem Material innerhalb der Körner wird so die Rekombinationswahrscheinlichkeit minimiert und der Wirkungsgrad der Solarzelle erhöht.

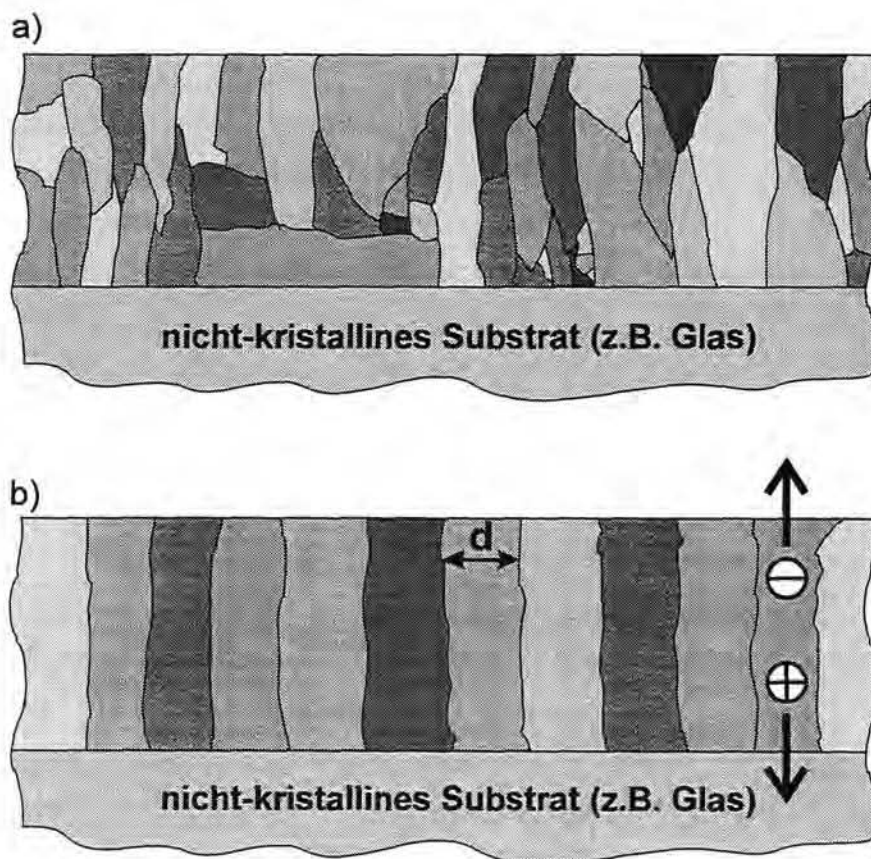


Abb. 3.1: Polykristallines Silizium auf nicht-kristallinen Substraten. a) ungeordnete, zufällig gewachsene Struktur, b) ideales polykristallines Material für den Einsatz in Solarzellen.

3.2 Konzepte zur Optimierung polykristalliner Siliziumschichten

Zur Optimierung der mikro- bzw. polykristallinen Siliziumschichten im Sinne des in Kap. 3.1 aufgezeigten Idealfalls wurden verschiedene Konzepte verfolgt. Das erste Konzept basiert auf selektiver Kristallisierung unter Ausnutzung der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von $\mu\text{c-Si:H}$ und a-Si:H im nahen Infrarot (IR). Abb. 3.2 zeigt die Absorptionskoeffizienten der beiden Materialien in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Dabei wurden die amorphe und die mikrokristalline Schicht mit Hilfe von plasmagestützter CVD (PECVD) hergestellt (vgl. Kap. 4.1) und die Absorptionskoeffizienten durch Photothermische Deflexionspektroskopie bestimmt (s. Kap. 6.6). Im Diagramm sind die Wellenlängen 1064 und 532 nm auf der Energieachse markiert. Dabei handelt es sich um die Wellenlängen des zur Kristallisierung eingesetzten Nd-YAG-Lasers (vgl. Kap. 7.1.1).

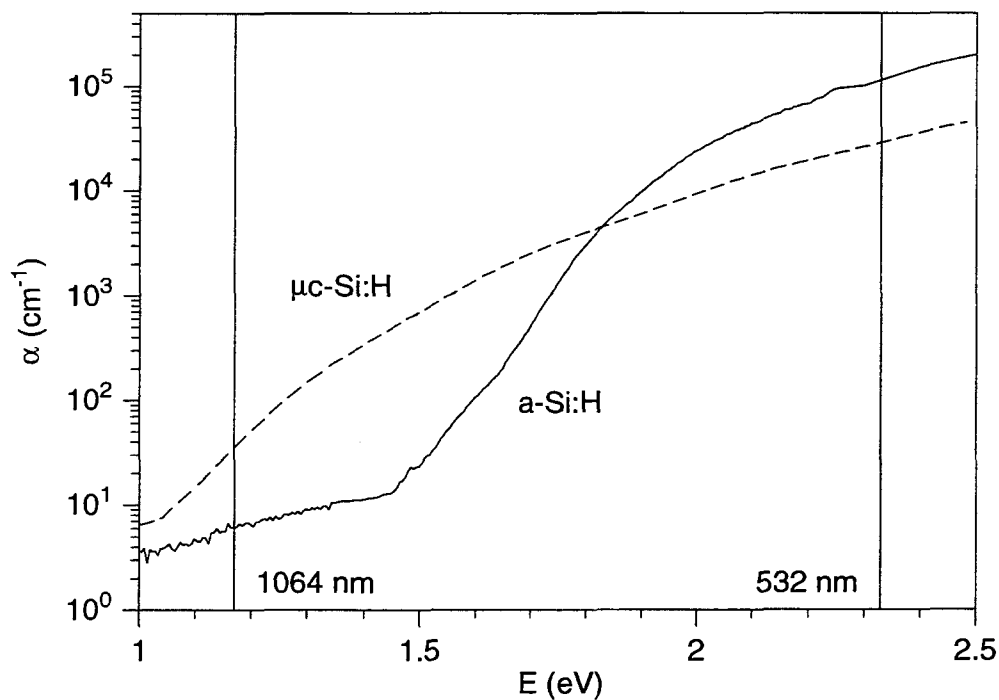


Abb. 3.2: Absorptionskoeffizient von PECVD-gewachsenem a-Si:H im Vergleich zu $\mu\text{c-Si:H}$.

Im nahen IR liegt der Absorptionskoeffizient des mikrokristallinen Siliziums teilweise um mehr als eine Größenordnung über demjenigen von a-Si:H . Bei der homogenen Bestrahlung der amorphen Siliziumschichten mit Laserpulsen kristallisiert das Material in der Regel nicht bereits während des ersten Pulses vollständig. Es bilden sich zunächst auf Grund von

Inhomogenitäten in der Schicht vereinzelte Kristallite, welche noch von einer amorphen Matrix umgeben sind (s. Abb. 3.3).

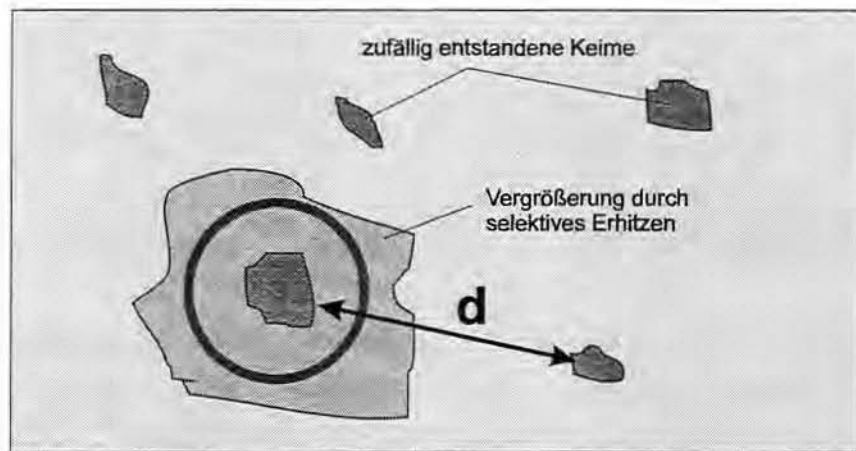


Abb. 3.3: Selektives Kristallitwachstum durch homogene Laserbestrahlung bei $\lambda=1064\text{ nm}$.

Während der folgenden Pulse werden diese Kristallite bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm wegen ihres höheren Absorptionskoeffizienten selektiv erhitzt. Dadurch erfolgt eine Vergrößerung der bereits entstandenen Körner, bevor eine große Anzahl neuer Nukleationskeime entstehen kann. Die durchschnittliche Größe bzw. laterale Ausdehnung der Kristallite wird erhöht.

Im Rahmen eines zweiten Konzeptes werden die amorphen Siliziumschichten strukturiert kristallisiert. Durch Ausnutzung von Interferenzeffekten oder Fokussierung der Laserpulse auf die Probe wird ein kristallines (Punkt-) Muster in der amorphen Matrix erzeugt (s. Abb. 3.4). Die kristallinen Punkte dienen als Keime, welche durch thermische Kristallisierung oder homogene Laserkristallisierung bei 1064 nm selektiv vergrößert werden sollen. Dabei ist der Abstand d der Keime so zu wählen, daß die Kristallite in den Zwischenräumen zusammenwachsen, bevor dort spontan neue Keime entstehen.

Bei einem weiteren Konzept werden die Eigenschaften von CoSi_2 (s. Kap. 2.3) ausgenutzt, um auf diesem Material eine polykristalline Siliziumschicht mit den in Kap. 3.1 geforderten Eigenschaften zu erzeugen. Das Silizid CoSi_2 besitzt im Vergleich zu Silizium eine wesentlich niedrigere Kristallisationsschwelle. Die Festphasenkristallisierung der hier untersuchten amorphen Siliziumschichten beginnt bei knapp unter 600°C . CoSi_2 dagegen entsteht aus amorphem Kobalt und Silizium im Verhältnis 1:2 bereits bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C [20].

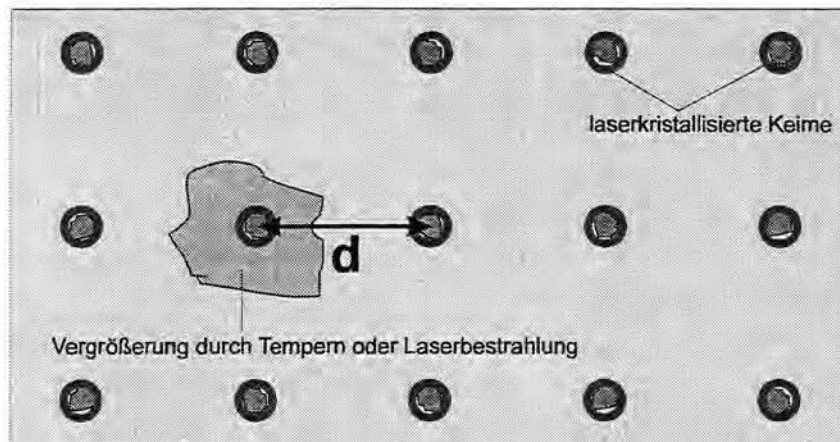


Abb. 3.4: Bekeimung einer amorphen Siliziumschicht durch strukturierte Laserkristallisation. Selektives Kristallitwachstum erfolgt durch anschließendes Tempern oder homogene Laserbestrahlung bei $\lambda=1064\text{ nm}$.

Kobalt und Silizium werden bei diesem Konzept auf das amorphe Substrat im Stöchiometrieverhältnis 1:2 bei Raumtemperatur aufgedampft. Bei einer Temperung der Schicht entstehen größere Kristallite schon bei niedrigeren Temperaturen als bei Silizium. Wegen der geringen Gitterfehlانpassung (s. Kap. 2.3) sollte es möglich sein, auf der polykristallinen CoSi_2 -Schicht durch Epitaxie eine polykristalline Siliziumschicht von besserer Qualität zu erzeugen als direkt auf dem amorphen Substrat.

Die für photovoltaische Anwendungen erforderlichen Schichtdicken von mehreren Mikrometern sollen durch Einkopplung der Laserpulse in eine Aufdampfanlage realisiert werden. Auf diese Weise ist eine Laserkristallisation der Schichten während des Aufdampfprozesses möglich. Schicht für Schicht kann neues kristallines Material aufgewachsen werden. Die Prozeßdauer zur Herstellung der benötigten Schichtdicken wird gegenüber einer Deposition durch PECVD wesentlich verringert.

Aber auch die Herstellung dünner mikro- oder polykristalliner Filme auf amorphen Substraten ist von Interesse. Solche Filme können als Substrat zum Aufwachsen dickerer mikrokristalliner Schichten z. B. durch PECVD bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen dienen [29]. Dadurch wird zwar das Problem der langen Depositionszeiten nicht gelöst, aber eventuell eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften der aufgewachsenen Schichten erreicht. Die PECVD-deponierten Schichten besitzen außerdem den Vorteil, bereits durch eingebauten Wasserstoff passiviert zu sein (s. Kap. 2.1 und 2.2). Für die Laserkristallisation dünner Schichten ist eine Anregungswellenlänge von 532 nm interessant, da der Absorptionskoeffizient von amorphem Silizium bei dieser Wellenlänge wesentlich höher ist als bei 1064 nm (vgl. Abb. 3.2).

Darüber hinaus ist eine reine (schnelle) Festphasenkristallisierung amorpher Siliziumschichten von Interesse, da die Diffusionskoeffizienten in einem Festkörper um mehrere Größenordnungen kleiner sind als in der flüssigen Phase. Bei einer reinen Festphasenkristallisierung kann daher z. B. eine Diffusion von Substratatomten in die Schichten (vgl. Kap. 8.1.2.3) verringert oder es können auch mehrere Schichten übereinander in einem Schritt kristallisiert werden. Die Kristallisierung durch sehr kurze Laserpulse ist jedoch gewöhnlich mit einem Aufschmelzen der Schichten verbunden (s. Kap. 5.1). Deshalb wurden auch Experimente zur cw-Laserkristallisierung mit dem in Kap. 6.1 erwähnten Ar-Ionen-Laser durchgeführt.

4 Depositionsmethoden

4.1 Plasmagestützte CVD (PECVD)

Die im Rahmen dieser Arbeit kristallisierten Schichten wurden hauptsächlich durch plasmagestützte CVD hergestellt. Diese Depositionsmethode wird zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen verwendet, da der mit ihr verbundene Einbau von Wasserstoff die Defektdichte reduziert (vgl. Kap. 2.1). Mit Hilfe der sog. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) lassen sich sowohl amorphe als auch kristalline Siliziumschichten herstellen [30]. Dabei findet eine Abscheidung aus der Gasphase statt. Die Prozeßgase, wie z. B. Silan, werden in einer Niederdruck-Gasentladung dissoziiert. Daher enthalten durch PECVD hergestellte Siliziumschichten immer auch einen gewissen Anteil Wasserstoff.

Für die Abscheidung von $\mu\text{-Si:H}$ wird Silan i. a. mit Wasserstoff verdünnt. Eine Dotierung der Schichten läßt sich z. B. durch die Beimischung von Gasen wie Phosphin oder Borhaltigen Verbindungen erzielen. Bei einem hohen Wasserstoff-Partialdruck ist auch ein Ätzen der Proben möglich. Die Schichteigenschaften werden zum einen von den Prozeßgasen, deren Flüssen und Partialdruck, zum anderen von Parametern wie der Substrattemperatur, der Plasmafrequenz und -leistung beeinflusst. Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens und der verwendeten Depositionsanlage ist in [31] nachzulesen.

4.2 Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Die Epitaxieversuche mit CoSi_2 -Schichten wurden an Filmen durchgeführt, welche in einer MBE-Anlage hergestellt wurden. Hier konnten die erforderlichen Koverdampfungen mit der entsprechenden Stöchiometrie realisiert werden (vgl. Kap. 7.2.2 und 8.2).

Bei der Molekularstrahlepitaxie liegt das aufzudampfende Material als Festkörper vor und wird durch Erhitzen verdampft. Durch Aufnahme einer hohen thermischen Energie werden Atome oder Moleküle von der Oberfläche des festen oder bereits geschmolzenen Materials abgelöst. In einem Hochvakuumrezipienten wechselwirken die Teilchen (näherungsweise) nicht und breiten sich geradlinig von der Quelle aus. Die zu beschichtenden Substrate werden in einer Entfernung von einigen 10 cm über der Quelle des heißen Molekularstrahls

positioniert. Die auf die Probenoberfläche treffenden Atome oder Moleküle werden unter den hier realisierten Bedingungen adsorbiert und tragen zu einem Schichtwachstum bei.

Nur für epitaktisches Wachstum auf einem kristallinen Substrat wird der Begriff Molekularstrahlepitaxie verwendet. Die in einer MBE-Anlage hergestellten Schichten wurden hier z. T. auf amorphen Substraten oder bei Raumtemperatur in amorpher Phase aufgedampft und später durch Tempern festphasenkristallisiert. Dies stellt keine MBE im eigentlichen Sinne dar. Die Schichten werden aber im Rahmen dieser Arbeit auch als „MBE-Schichten“ bezeichnet, um sie von den PECVD-Schichten zu unterscheiden. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten MBE-Anlage wird in [32] ausgeführt. Allgemeine Grundlagen der Silizium-MBE sind in [33] zu finden.

5 Kristallisierung

Amorphes Silizium auf einem kristallinen oder amorphen Substrat kann entweder durch Festphasenkristallisation oder durch Aufschmelzen kristallisiert werden. In beiden Fällen existiert während des Kristallisierungsprozesses eine Grenzfläche zwischen der kristallinen und der amorphen bzw. flüssigen Phase. Die Kristallisationsgeschwindigkeit oder -rate wird dabei durch die Vorschubgeschwindigkeit dieser Grenzfläche vorgegeben. Abb. 5.1 zeigt die Kristallisationsgeschwindigkeit für Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur [5]. Amorphes Silizium wurde auf einem kristallinen Siliziumsubstrat erhitzt und die Wachstumsgeschwindigkeit von der Grenz- in Richtung der Schichtoberfläche bestimmt. Am Graphen sind für die verschiedenen Geschwindigkeitsregime die jeweiligen typischen Kristallisierungsmethoden und die Zeit für die Kristallisierung einer 100 nm dicken Schicht angegeben. Der Variationsbereich der Kristallisationsgeschwindigkeit beträgt über 14 Größenordnungen.

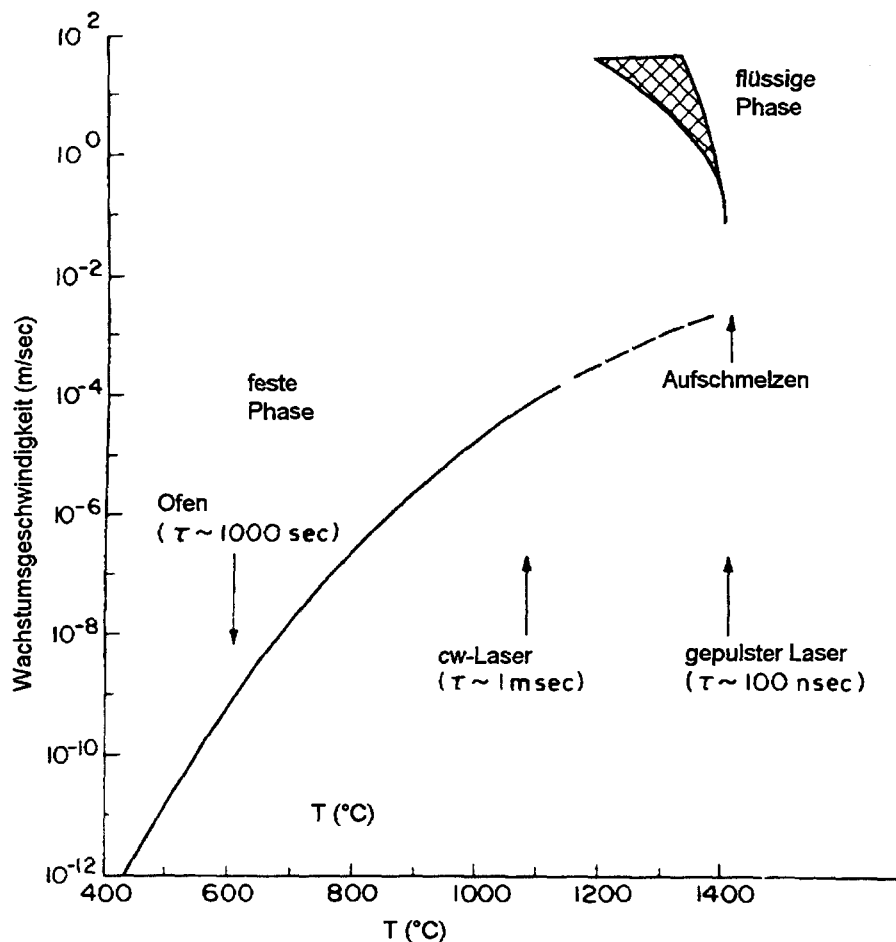


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Kristallisationsrate von Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur [5].

Bei der Kristallisierung im Ofen existiert kein Temperaturgradient. Die Wachstumsrate wird von der Temperaturabhängigkeit der Bindungsaufbruchrate und der atomaren Konfiguration der Grenzfläche bestimmt. Wegen seiner höheren freien Energie ist amorphes Silizium im unmittelbaren Bereich der Grenzfläche thermodynamisch instabil und kristallisiert epitaktisch, Atomlage für Atomlage, auf dem angrenzenden Kristall. Bei hohen Temperaturen ist der Graph gestrichelt dargestellt, weil davon auszugehen ist, daß amorphes Silizium einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als kristallines Material [5].

Sobald das Silizium aufgeschmolzen wird, nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit sprunghaft zu. Dies wird durch die höhere Mobilität der Atome in der flüssigen Phase und durch die hohen Temperaturgradienten während der Laserkristallisierung verursacht. Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann z. B. durch die Variation der Pulslänge verändert werden. Eine Begrenzung der Kristallisationsgeschwindigkeit ist durch eine Vorschubgeschwindigkeit der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase gegeben, bei der die Atome sich nicht mehr zu einem Kristallverband anordnen können. Das Material erstarrt deshalb in amorphem Zustand.

5.1 Laserkristallisierung

Die Laserkristallisierung bietet die Möglichkeit, durch Erzeugung eines hohen Temperaturgradienten eine Oberflächenschicht schnell aufzuheizen und wieder abkühlen zu lassen. Dabei soll das Substrat oder darunterliegende Schichten möglichst wenig geschädigt werden. Diese Methode ist daher besonders für die Kristallisierung von amorphem Silizium auf Substraten mit geringer Temperaturbeständigkeit wie Corning-Glas interessant. Bei der gepulsten Laserkristallisierung und speziell bei sehr kurzen Pulsen ist der Temperaturgradient normal zur Schichtoberfläche besonders groß.

Abb. 5.2 zeigt ein typisches Temperaturprofil von laserbestrahltem Material, für den Fall, daß die charakteristische Wärmediffusionslänge $(2D\tau)^{1/2}$ größer ist als die Absorptionslänge des Laserlichtes α^{-1} . Dabei bezeichnet τ die Laserpulslänge, und es gilt $D = \kappa / C_p$, wobei κ die spezifische Wärmeleitfähigkeit darstellt. Die gesamte absorbierte Laserenergie ist gegeben durch den nichtreflektierten Teil der Pulsleistung I multipliziert mit der Pulsdauer.

Anhand des einfach zu betrachtenden Falls von unendlich dickem kristallinem Silizium kann eine Abschätzung der Aufschmelztiefe und der Kristallisationsgeschwindigkeiten durchgeführt werden.

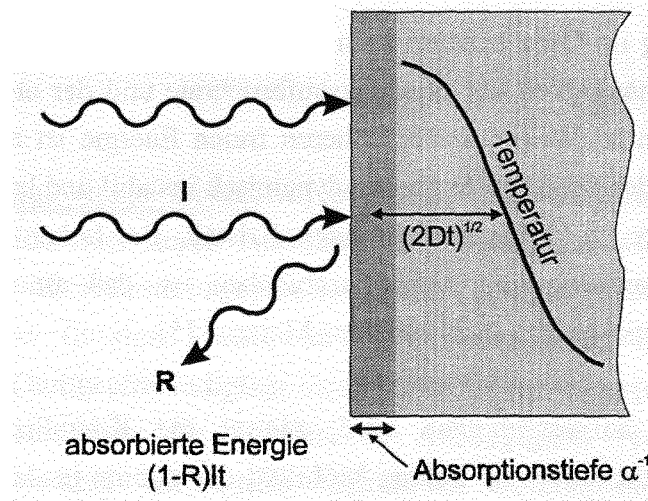


Abb. 5.2: Temperaturprofil von laserbestrahltem Silizium ($\alpha^{-1} < (2D\tau)^{1/2}$).

Bei kristallinem Silizium liegt die Absorptionslänge bei $\lambda=500\text{ nm}$ etwa in der Größenordnung $1\text{ }\mu\text{m}$. Die charakteristische Wärmediffusionslänge beträgt für eine Pulslänge von 10^{-7} s ca. $3\text{ }\mu\text{m}$. Der durchschnittliche Temperaturanstieg in einer oberflächennahen Schicht einer Dicke der charakteristischen Wärmediffusionslänge liegt bei

$$\Delta T = (1 - R)It / Cp(2D\tau)^{1/2}. \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet C die spezifische Wärmekapazität und ρ die Dichte des Materials. Unter Vernachlässigung der Reflektivität ist bei der angenommenen Pulslänge eine Energiedichte von etwa 1 J/cm^2 erforderlich, um eine Schicht der Dicke der charakteristischen Wärmediffusionslänge von $3\text{ }\mu\text{m}$ aufzuschmelzen. Die charakteristische Abkühlrate dieser Schicht liegt bei $\Delta T/\tau$ und beträgt somit etwa zwischen 10^{10} und 10^{11} K/s .

Die Kristallisationsgeschwindigkeit läßt sich anhand von Gleichung 5.2 abschätzen (s. auch Abb. 5.3). Die durch den Vorschub der Grenzfläche pro Zeiteinheit freigesetzte Kristallisationswärme muß durch den Festkörper abgeführt werden und es gilt

$$\Delta H_m \rho v = \kappa \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnet ΔH_m die freiwerdende Kristallisationswärme, κ die spezifische Wärmeleitfähigkeit und $\partial T / \partial z$ den Temperaturgradienten an der Grenzfläche. Wird in erster Näherung ein Temperaturgradient von $T_m / (2D\tau)^{1/2}$ angenommen, wobei T_m die Schmelztemperatur angibt, so ergibt sich eine Kristallisationsgeschwindigkeit von ca. 3 m/s . Detaillierte Rechnungen ergeben etwa 2 m/s .

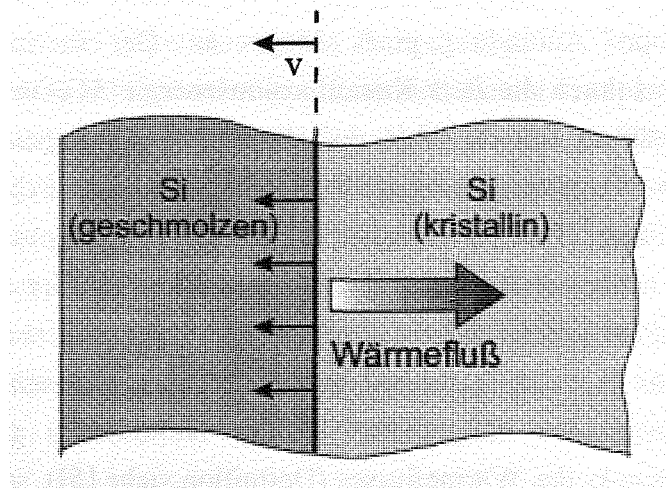


Abb. 5.3: Propagation der Kristallisationsfront bei gleichzeitigem Wärmefluß in den Festkörper

Bei kürzeren Laserpulsen einer Länge von 8 ns, wie sie für den hier verwendeten Nd-YAG-Laser charakteristisch sind, läßt sich die typische Wärmediffusionslänge von kristallinem Silizium zu etwa 0,8 μm abschätzen. Sie liegt im Bereich der Absorptionslänge von 1 μm (bei $\lambda=500\text{ nm}$). Die typische erhitzte Schichtdicke wird daher nicht mehr durch die Wärmeleitung während des Pulses, sondern durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt. Die benötigte Energiedichte zum Aufschmelzen einer 1 μm dicken Oberflächenschicht liegt ohne Berücksichtigung der Oberflächenreflektivität bei etwa 300 mJ/cm^2 , und die Kristallisationsgeschwindigkeit beträgt ca. 9 m/s.

Die Bewegung der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase resultiert aus der Überlagerung zweier entgegengesetzter dynamischer Prozesse, der Vorwärts- und der Rückwärtsbewegung. Die Vorwärtsbewegung, hier die Kristallisation, wird durch Anlagerung neuer Atome an den Kristall, die Rückwärtsbewegung, also das Aufschmelzen, durch Abtrennung von Atomen aus dem Kristallverband verursacht. Thermodynamisch betrachtet stellt der Kristallisationspunkt die Temperatur dar, bei der die Grenzfläche stationär ist. Bei einer Vorwärtsbewegung muß die Schmelze im Bereich der Grenzfläche bis zu einem gewissen Punkt unterkühlt, bei einer Rückwärtsbewegung muß die kristalline Phase überhitzt sein. Bei einem Aufschmelzen des Materials durch sehr kurze Laserpulse ist eine starke Überhitzung der festen Phase zu erwarten. Für den Fall der Vorwärtsbewegung kann die Kristallisationsgeschwindigkeit durch

$$v = f k_i \lambda [1 - \exp(\Delta G_c / RT_i)] \quad (5.3)$$

beschrieben werden [34], wobei f den Anteil der Gitterplätze an der Grenzfläche darstellt, an die sich neue Atome anlagern können. k_i gibt die Frequenz der Anlagerung und λ den

Grenzflächenvorschub pro Anbindung eines Atoms an. Der thermodynamische Faktor $1 - \exp(\Delta G_C / RT_i)$ wird durch die freie Kristallisationsenergie ΔG_C und die Temperatur an der Grenzfläche T_i bestimmt. Für den Fall, daß die effektive Anlagerung auf Stufenplätze einer terrassenförmigen Grenzfläche beschränkt ist, gibt f den Anteil dieser Stufenplätze an. Dies impliziert für Silizium eine Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Kristallrichtung (siehe auch Kap. 5.2). Bei der Kristallisation aus der flüssigen Phase wird zwischen einem wärmeflußlimitierten und einem grenzflächenlimitierten Prozeß unterschieden. Wenn das Produkt fk_i der Anlagerungsfrequenz von Atomen und dem Anteil der zur Anbindung geeigneten Gitterplätze an der Grenzfläche groß ist gegen eine charakteristische Frequenz k_h des Wärmeflusses (Definition siehe [5]), so wird der Prozeß als wärmeflußlimitiert bezeichnet. Die Differenz zwischen der Grenzflächentemperatur T_i und der Schmelztemperatur ist klein. Im anderen Grenzfall $k_h > fk_i$ ist der Kristallisationsprozeß grenzflächenlimitiert. Die Wärme kann schneller abgeführt werden, als sich die Atome anlagern. Dies ist bei kovalent gebundenen Materialien, wie z. B. Silizium, der Fall. Die flüssige Phase ist im Bereich der Grenzfläche stark unterkühlt.

Bei sehr langen Laserpulsen ($\tau > 1$ ms) oder bei der cw-Laserkristallisierung wird das Silizium u. U. nicht aufgeschmolzen, und es findet eine Festphasenkristallisation statt (vgl. Abb. 5.1).

5.1.1 Simulationsrechnungen

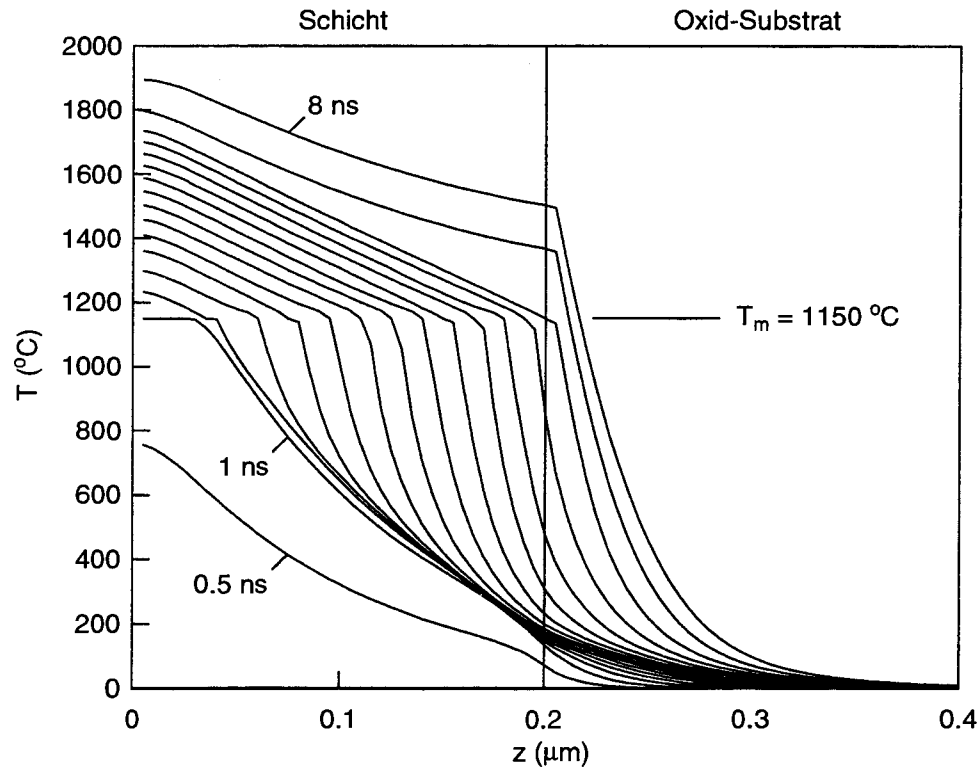
Im Rahmen dieser Arbeit wurden amorphe Siliziumschichten auf transparenten amorphen Substraten wie Corning-Glas oder Quarz kristallisiert. Um die zeitliche Entwicklung der Temperaturverteilung während und nach den Pulsen abschätzen zu können, wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Eine genaue Beschreibung dieser Rechnungen und eine Angabe aller verwendeten Parameter und deren Quellen findet sich im Anhang. Die Simulationen wurden für eine Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt, um die Aufschmelztiefen in Abhängigkeit von der Pulsenergie sowie die Aufschmelzdauer insgesamt und an der Substratgrenzfläche bestimmen zu können. Ausgehend von diesen Betrachtungen wurden nichtlineare Absorptionseffekte bei 1064 nm abgeleitet (s. Kap. 8.1.2.2). Da die Simulationsrechnungen auf einer Diskretisierung des Problems beruhen (s. Anhang, „Bemerkung zur Genauigkeit der Simulation“), kommt es zu Mittelungsfehlern. U. a. wird durch eine Mittelung der Wärmeleitfähigkeit zwischen benachbarten Schichtelementen die Wärmeleitfähigkeit des Substrats an der Grenzfläche zur Schicht zu hoch abgeschätzt. Daher erscheint der Temperaturabfall an der Grenzfläche (s. u.) in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 um 5 nm gegenüber der Grenzfläche verschoben.

Abb. 5.4 zeigt die zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils für die Laserkristallisierung einer 200 nm dicken a-Si-Schicht auf einem unendlich dicken transparenten Oxid für den Fall, daß die Schicht mit einem Puls vollständig aufgeschmolzen wird. Die Pulslänge beträgt 8 ns bei 532 nm Anregungswellenlänge und einer Pulsenergie von 450 mJ/cm^2 . Der Absorptionskoeffizient des amorphen Siliziums bei $\lambda=532 \text{ nm}$ liegt bei $1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 3.2), wogegen die flüssige Phase einen wesentlich höheren Absorptionskoeffizienten von $1.1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ besitzt [35]. Die Oberflächenreflektivität der erwärmten amorphen Siliziumschicht beträgt 0.3 (s. Anhang), diejenige des aufgeschmolzenen Materials 0.7 [35].

In Abb. 5.4a ist die zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils während des Laserpulses zu erkennen. Die aufgetragenen Profile haben einen Zeitabstand von jeweils 0.5 ns. Zu Beginn des Pulses erwärmt sich die Schicht sehr schnell. Auf Grund der geringen Wärmeleitfähigkeit des (erwärmten) amorphen Siliziums (hier: 11 mJ/cm s K [36]) bildet sich ein hoher Temperaturgradient aus. Bereits nach 1 ns schmilzt die Schichtoberfläche auf. Die Schmelztemperatur von a-Si beträgt 1150°C [37]. Ab diesem Zeitpunkt verlangsamt sich die Erwärmung der Schicht drastisch. Zum einen nimmt die Oberflächenreflektivität so stark zu, daß nur noch weniger als die Hälfte der Leistung in die Probe eingekoppelt werden kann wie vor dem Aufschmelzen. Zum anderen muß die sehr hohe Schmelzwärme von 1300 J/g [36] aufgebracht werden, bevor eine weitere Erwärmung erfolgen kann. Die Propagationsgeschwindigkeit der Schmelzfront liegt bei etwa 30 m/s . Auf Grund der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit des geschmolzenen Materials von 500 mJ/cm s K [36] ist der Temperaturgradient in der flüssigen Phase geringer als in der amorphen. Nach 7 ns ist die Schicht vollständig aufgeschmolzen. Jetzt steigt die Temperatur wieder schneller an, da die gesamte eingekoppelte Energie in eine Erwärmung der flüssigen Phase umgesetzt wird. Die Maximaltemperatur an der Schichtoberfläche beträgt ca. 1900°C . Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des transparenten Oxids von 15 mJ/cm s K [36] entsteht im Bereich der Grenzfläche ein großer Temperaturgradient.

Der Energieverlust durch Wärmeabstrahlung der Schicht ist vernachlässigbar. Falls die Probe für 100 ns eine Temperatur von 2000 K besäße, so würde die abgestrahlte Energie nach dem Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz etwa $1 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ betragen. Sie liegt damit um mehr als 7 Größenordnungen unter der Pulsenergie des Lasers.

a)



b)

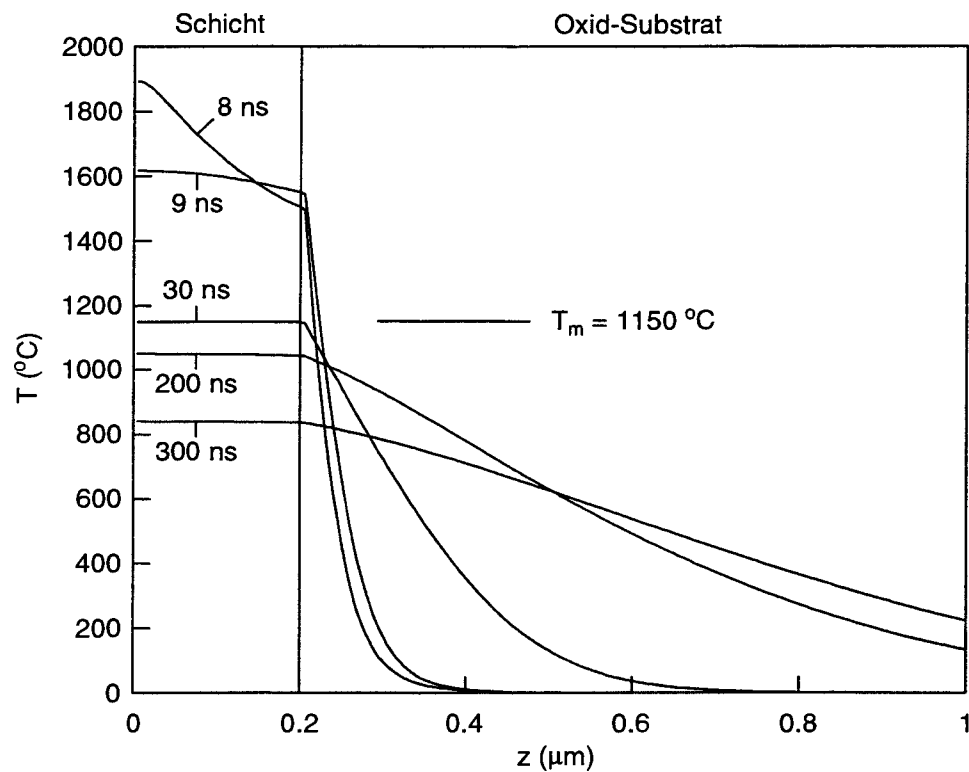


Abb. 5.4: Zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils für die Laserkristallisierung einer 200 nm dicken α -Si-Schicht auf unendlich dickem Oxid ($\tau = 8$ ns, $E / (\text{Puls} \cdot \text{cm}^2) = 450 \text{ mJ/cm}^2$, $\alpha = 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$). a) Temperaturprofile während des Pulses (Zeitabstand je 0.5 ns), b) Temperaturprofile nach dem Laserpuls.

Abb. 5.4b zeigt die zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils nach dem Puls. Bereits 1 ns nach dem Pulsende ist auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit eine Angleichung der Temperatur in der flüssigen Phase zu beobachten. Nach einer Gesamtzeit von 30 ns beginnt die Schicht von der Substratgrenzfläche zur Oberfläche zu erstarren. Die Temperaturinhomogenität in der Schicht beläuft sich zu diesem Zeitpunkt auf weniger als 0.1°C . Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Substrats und der freiwerdenden Schmelzwärme des Siliziums propagiert die Kristallisationsfront mit einer im Vergleich zum Aufschmelzen geringen Geschwindigkeit von ca. 1.3 m/s. Nach etwa 175 ns ist die Schicht vollständig kristallisiert. Ihre Temperatur liegt nur knapp unter dem Schmelzpunkt. Erst jetzt, nachdem die Kristallisationswärme abgegeben worden ist, kühlt die Schicht deutlich schneller ab. Nach 300 ns ist ein großer Teil der Wärme in das Substrat diffundiert. Das Plateau im Bereich der ehemals aufgeschmolzenen Schicht bleibt für einen relativ langen Zeitraum erhalten.

Die im Rahmen dieser Arbeit kristallisierten Proben wurden mit bis zu 200 Pulsen gleicher Energie bestrahlt. Eine Simulationsrechnung wurde daher auch für nachfolgende Laserpulse durchgeführt. In Abb. 5.5 ist die zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils für die während des ersten Pulses vollständig kristallisierte Probe aus Abb. 5.4 dargestellt. Die Betrachtung erfolgt für die Dauer des Pulses. Die aufgetragenen Temperaturprofile haben wieder einen Zeitabstand von jeweils 0.5 ns. Die Oberflächenreflektivität von $\mu\text{-Si}$ ist mit der von a-Si vergleichbar. Das bereits kristallisierte (erwärmte) Material besitzt eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit von $(240 \text{ mJ/cm s K [36]})$ und einen wesentlich kleineren Absorptionskoeffizienten bei $\lambda=532 \text{ nm}$ ($2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, s. Abb. 3.2) als amorphes Silizium. Daher erwärmt sich die Probe relativ langsam, und es bildet sich nur ein kleiner Temperaturgradient in der Schicht im Vergleich zu a-Si aus.

Die Schmelztemperatur von (mikro-) kristallinem Silizium liegt höher als diejenige von amorphem und beträgt ca. 1400°C . Erst nach 6 ns beginnt die Schicht von der Oberfläche her zu schmelzen. Sie wird jedoch im Gegensatz zum ersten Laserpuls (s. Abb. 5.4a) nicht vollständig, sondern nur bis zu einer Tiefe von 95 nm aufgeschmolzen. Es wird eine maximale Temperatur von 1650°C erreicht. Die Propagationsgeschwindigkeit der Schmelzfront liegt bei 40-50 m/s und somit in der gleichen Größenordnung wie bei der amorphen Schicht. 26 ns nach dem Pulsende ist die Schicht vollständig erstarrt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit beträgt 3.7 m/s und ist damit fast dreimal so groß wie in der amorphen Schicht. Dies wird durch die höhere Wärmeleitfähigkeit von c-Si verursacht. Der limitierende Faktor ist jedoch bei Schichtdicken dieser Größenordnung immer die geringe Wärmeleitfähigkeit des Oxids. Die Entwicklung des Temperaturprofils für $t \gg 8 \text{ ns}$ verläuft daher ähnlich wie in Abb. 5.4b.

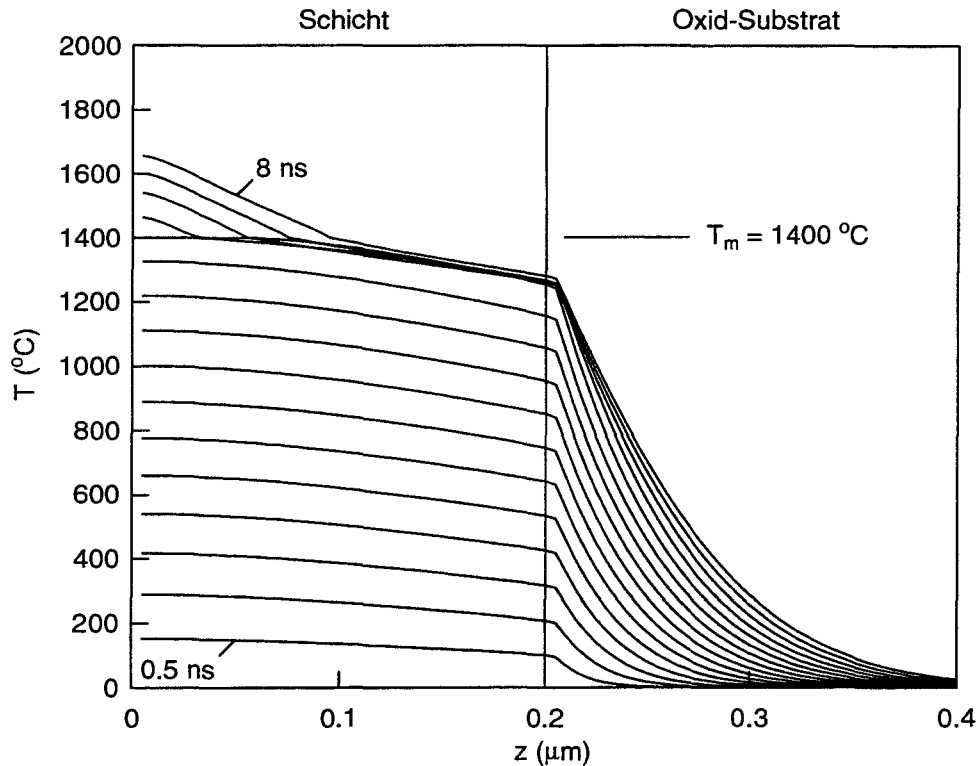


Abb. 5.5: Zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils für die Laserkristallisierung einer 200 nm dicken $\mu\text{c-Si}$ -Schicht auf unendlich dickem Oxid ($\tau=8\text{ ns}$, $E / (\text{Puls} \cdot \text{cm}^2) = 450\text{ mJ/cm}^2$, $\alpha = 2 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$). Die Temperaturprofile haben einen Zeitabstand von jeweils 0.5 ns.

Bei niedrigeren Energien werden die amorphen Siliziumschichten u. U. nicht vollständig aufgeschmolzen. Abb. 5.6 zeigt das Ergebnis der Simulationsrechnung für die Bestrahlung einer 200 nm dicken amorphen Siliziumschicht auf Oxid mit einer Energie von 180 mJ/cm^2 . Alle anderen Parameter entsprechen den für die Rechnung in Abb. 5.4 verwendeten. Nach 2.5 ns beginnt die Schichtoberfläche zu schmelzen. Die Schicht wird bis zu einer Tiefe von etwa 100 nm aufgeschmolzen und kristallisiert. Die Aufschmelzgeschwindigkeit bei dieser Pulsenergie beträgt 12-13 m/s. An der Schichtoberfläche wird eine Maximaltemperatur von 1260°C erreicht.

Die Temperaturprofile der bereits 100 nm tief kristallisierten Schicht für den zweiten Puls sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die oberen kristallinen 100 nm verhalten sich ähnlich wie in Abb. 5.5. Ab einer Tiefe von 100 nm bildet sich in der Schicht wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des amorphen Materials ein großer Temperaturgradient aus. Nach 6 ns wird die Schicht an der Grenzfläche von kristalliner und amorpher Phase aufgeschmolzen. Wegen der hohen Schmelzwärme verläuft der Temperaturanstieg in der Probe jetzt deutlich langsamer. Die Schicht wird insgesamt in einer Tiefe zwischen 100 und 125 nm aufgeschmolzen. Die neue Dicke der kristallisierten Schicht beträgt somit nach dem zweiten

Laserpuls 125 nm. Der bereits nach dem ersten Puls kristallisierte Teil der Schicht überschreitet seine Schmelztemperatur von 1400°C in diesem Fall nicht.

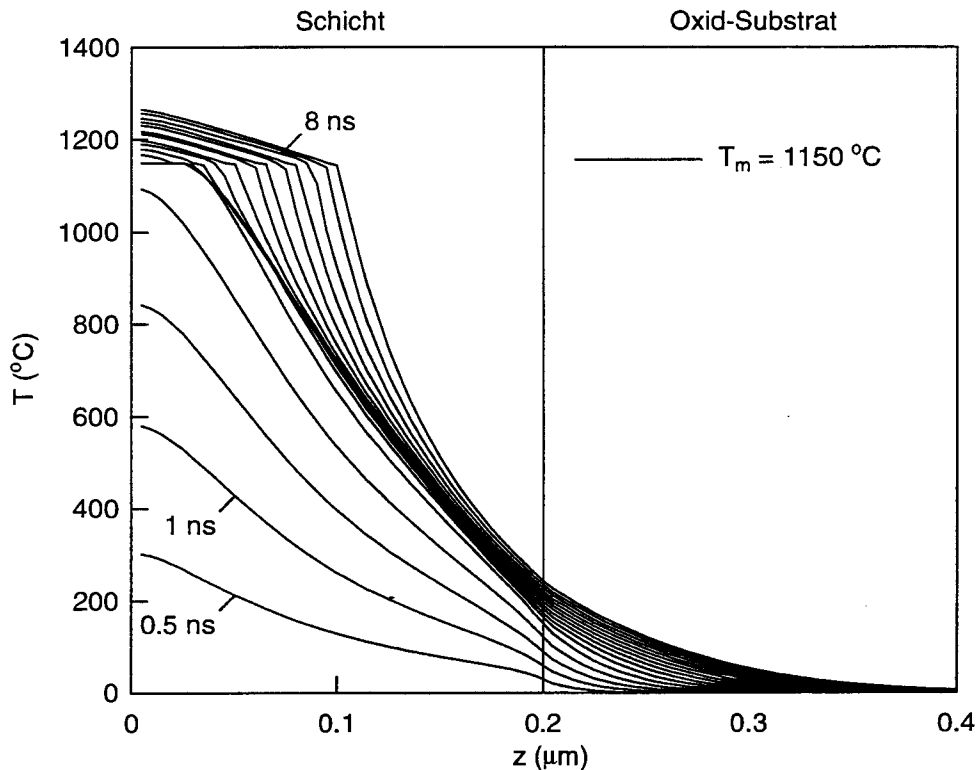


Abb. 5.6: Zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils für die Laserkristallisierung einer 200 nm dicken *a*-Si-Schicht auf unendlich dickem Oxid ($\tau=8$ ns, $E / (\text{Puls} \cdot \text{cm}^2) = 180 \text{ mJ/cm}^2$, $\alpha = 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Die Temperaturprofile haben einen Zeitabstand von jeweils 0.5 ns.

Falls die verwendete Pulsenergie zu niedrig ist, um die Schicht während des ersten Pulses vollständig aufzuschmelzen, so wird diese bei den hier verwendeten Parametern während der nachfolgenden Laserpulse zwar tiefer kristallisiert, jedoch nie vollständig aufgeschmolzen. Bei verschiedenen Simulationsrechnungen mit höheren Energien als in Abb. 5.6 bzw. 5.7, die ebenfalls kein vollständiges Aufschmelzen während des ersten Pulses verursachten, wurde während der nachfolgenden Pulse sowohl der bereits kristalline als auch der darunterliegende amorphe Bereich der Schicht nur teilweise aufgeschmolzen. Die Schichten zeigten zum Zeitpunkt des Pulsendes ausgehend von der Oberfläche die Phasen „flüssig, kristallin, flüssig, amorph“.

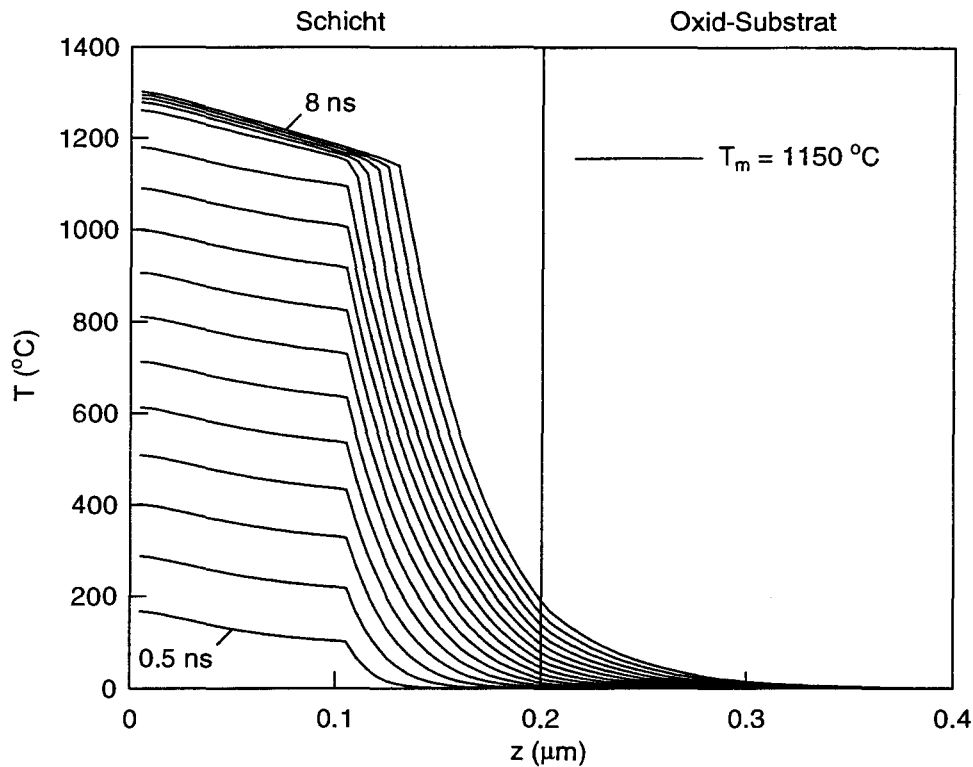


Abb. 5.7: Zeitliche Entwicklung des Temperaturprofils für die Laserkristallisierung einer 100 nm dicken α -Si-Schicht über einer 100 nm dicken μ c-Si-Schicht auf unendlich dicken Oxid ($\tau = 8$ ns, $E / (\text{Puls} \cdot \text{cm}^2) = 180 \text{ mJ/cm}^2$). Die Temperaturprofile haben einen Zeitabstand von jeweils 0.5 ns.

5.2 Thermische Kristallisierung

Bei einer thermischen Kristallisierung unterhalb des Schmelzpunktes erfolgt eine Festphasenkristallisation. Für Silizium ist dieser Prozeß genau wie bei der Kristallisierung durch Aufschmelzen grenzflächenlimitiert. An der Grenzfläche zwischen amorpher und kristalliner Phase findet ein thermisch aktivierter Bindungsaufbruch und eine anschließende Neuordnung von „dangling-bond“-Paaren statt [38]. Die Aktivierungsenergie für den thermischen Kristallisationsprozeß beträgt 2.35 eV und ist unabhängig von der Orientierung der Wachstumsrichtung [39]. Die Kristallisationsgeschwindigkeit selbst ist jedoch orientierungsabhängig. Die Orientierungsabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von Silizium wurde von Csepregi et al. bestimmt [39]. Abb. 5.8 zeigt die Kristallisationsgeschwindigkeit für amorphes Silizium auf kristallinem Substrat als Funktion des Winkels zwischen der Wachstumsrichtung und der [111]-Orientierung des Substrats.

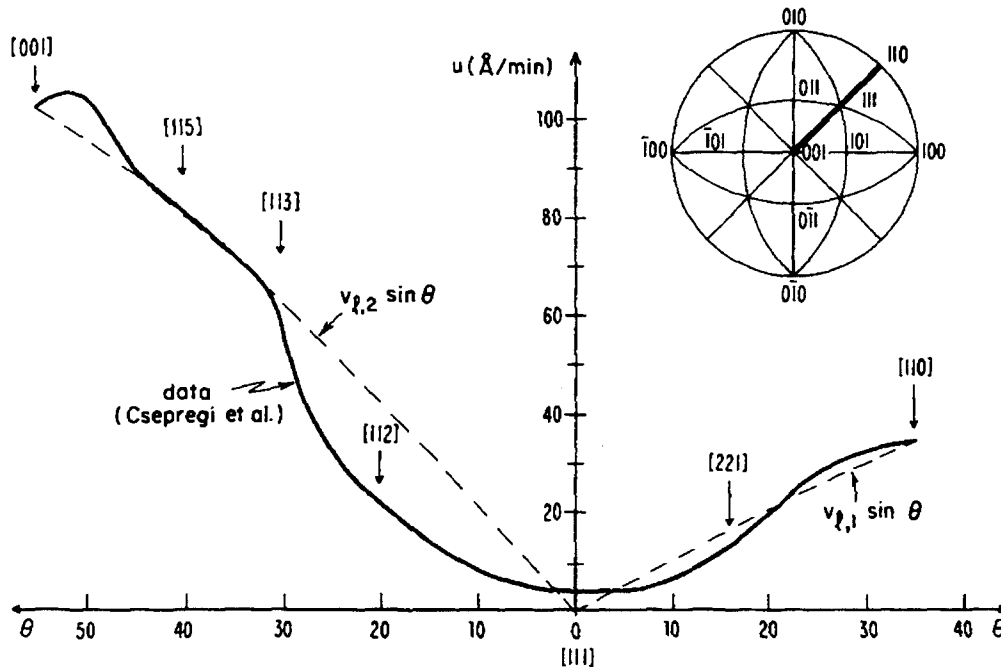


Abb. 5.8: Kristallisationsgeschwindigkeit von a -Si auf c -Si(111)-Oberfläche bei 550°C in Abhängigkeit des Winkels zwischen der Wachstumsrichtung und der $[111]$ -Orientierung des Substrats [5].

Die Proportionalität zwischen v und $\sin \theta$ deutet darauf hin, daß das Kristallwachstum durch einen (111)-Lagen-Mechanismus bestimmt wird. Vermutlich wird dieser Lagen-Mechanismus durch die Propagation von $\langle 110 \rangle$ -Stufen bestimmt, an denen sich die Atome bevorzugt anlagern. Die Dichte dieser Stufen nimmt mit dem Sinus des Winkels zur $[111]$ -Richtung zu. Die Propagationsgeschwindigkeit der Stufen ist jedoch unterschiedlich, je nachdem ob die Wachstumsrichtung zur $[001]$ - oder $[110]$ -Orientierung hin verkippt ist. Wegen der dreizähligen Symmetrie des Diamantgitters um die $[111]$ -Richtung gibt es zwei Typen von $\langle 110 \rangle$ -Stufen. Diejenigen, welche durch Neigung zur $[001]$ -Richtung entstehen, besitzen zwei Bindungen pro Gitterplatz zur amorphen Phase, die anderen nur eine. Die $\langle 110 \rangle$ -Stufen vom ersten Typ propagieren daher schneller, und der Proportionalitätsfaktor $v_{l,2}$ in Abb. 5.8 ist größer als $v_{l,1}$.

Auch Defekte können eine bestimmte Wachstumsrichtung begünstigen. Am Endpunkt einer Zwillingsgrenze zur amorphen Phase werden in $\langle 112 \rangle$ -Richtung nur zwei statt drei Atome zur Nukleation einer neuen (111)-Ebene benötigt [40]. Daher erfolgt das Kristallwachstum bei dem Auftreten von Zwillingen zusätzlich zur oben beschriebenen Anisotropie bevorzugt in $\langle 112 \rangle$ -Richtung.

6 Charakterisierungsmethoden

6.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie eignet sich zur Unterscheidung und Charakterisierung von kristallinem und amorphem Silizium. Sie ist daher im Rahmen der hier untersuchten Kristallisierung amorpher Siliziumschichten besonders interessant. Die allgemeine klassische und quantenmechanische Behandlung des Raman-Effektes ist z. B. in [41] aufgeführt.

Einkristallines Silizium zeichnet sich im Raman-Spektrum durch eine schmale (Stokes-) Linie bei etwa 520 cm^{-1} aus. Dies entspricht der Energie eines TO-Phonons. Die Raman-Linie entsteht durch eine Faltung der Phononenzustandsdichte mit der Übergangswahrscheinlichkeit, so daß für Silizium nur Phononen aus der Mitte der Brillouin-Zone zum Raman-Spektrum beitragen [42].

Da in amorphem Silizium keine Fernordnung vorliegt, ist die Impulserhaltungsregel aufgehoben. Im Prinzip können alle Phononen angeregt werden. Das Raman-Spektrum von amorphem Silizium beschreibt im wesentlichen die Phononenzustandsdichte des Materials [43]. Daher ist die Raman-Linie von amorphem Silizium wesentlich breiter als die von kristallinem Material. Ihr Maximum liegt bei etwa 480 cm^{-1} . Die Phononenzustandsdichten von amorphem und kristallinem Silizium stimmen wegen der vergleichbaren Nahordnung bis auf eine gewisse Verbreiterung bei der amorphen Phase überein [44].

Abb. 6.1 zeigt ein Raman-Spektrum einer Siliziumschicht, die sowohl aus amorpher als auch aus kristalliner Phase besteht. Es ist eine Überlagerung von kristallinen und amorphen Spektralanteilen zu erkennen. Bei mikrokristallinem Silizium kann die Breite und energetische Lage der Raman-Linie u. a. durch die Kristallitgröße und -qualität sowie durch Spannungen in der Schicht oder die Dotierung beeinflusst werden. Eine genauere Interpretation findet sich in der Diskussion der entsprechenden Ergebnisse.

Die Raman-Messungen wurden mit Hilfe eines Ar-Ionenlasers bei einer Wellenlänge von 488 nm durchgeführt. Eine genauere Beschreibung der verwendeten Apparatur ist in [31] aufgeführt.

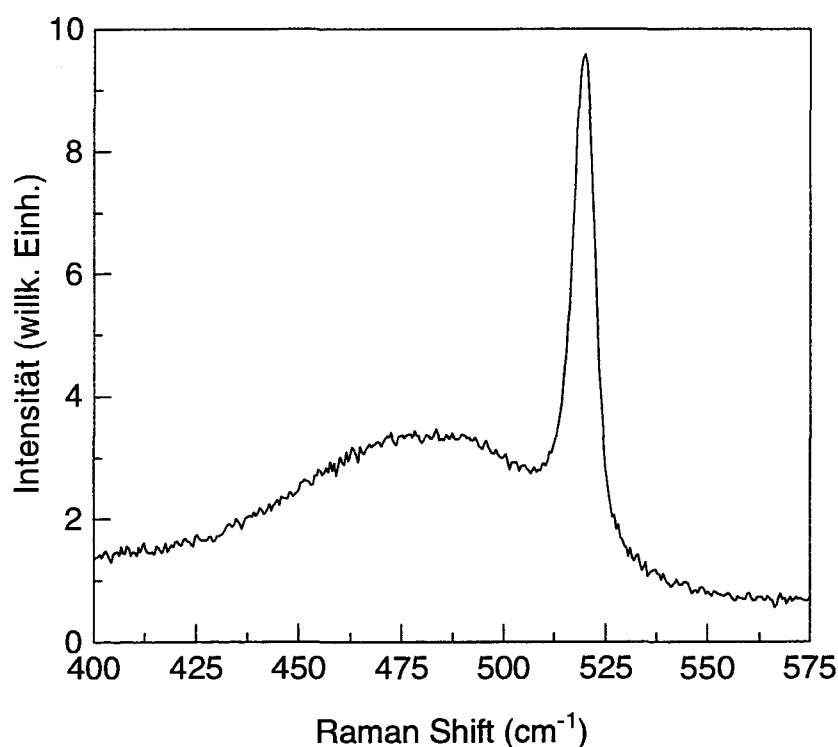


Abb. 6.1: Raman-Spektrum einer Siliziumschicht, welche einen mikrokristallinen und einen amorphen Anteil besitzt.

6.2 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction, XRD) stellt neben der Raman-Spektroskopie eine weitere Methode zur strukturellen Untersuchung der amorphen bzw. kristallisierten Siliziumschichten dar. Kristallines Material führt auf Grund der Periodizität des Gitters zu einem Diffraktogramm mit scharf ausgeprägten Maxima. Diese Maxima sind auf eine Bragg-Reflexion an den verschiedenen Gitter-Netzebenen zurückzuführen. Die fehlende Fernordnung in amorphen Festkörpern verursacht dagegen breite Peaks. Bei mikrokristallinem Silizium führen kleine Kristallite zu einer Peakverbreiterung, die in inverser Beziehung zur Kristallitgröße steht.

Das Verhältnis der Peakintensitäten der Beugungsmaxima verschiedener Netzebenen gibt Aufschluß darüber, ob eine Vorzugsorientierung vorliegt. Ein typisches Diffraktogramm einer mikrokristallinen Schicht ist in Abb. 8.8 in Kap. 8.1.2.1 dargestellt.

Die hier verwendete Methode des streifenden Einfalls (grazing incidence) bietet gegenüber der fokussierenden Θ - 2Θ -Methode den Vorteil einer höheren Meßempfindlichkeit im oberflächennahen Bereich. Daher eignet sich grazing incidence XRD besonders zur Analyse dünner Schichten. Eine genauere Beschreibung der Röntgenbeugung bzw. ein Überblick oberflächensensitiver Untersuchungen findet sich in [45] bzw. [46]. Bei der hier verwendeten Röntgenbeugung unter streifendem Einfall bleibt die Probenstellung fest. Der Detektor wird verfahren und mißt die Intensität in Abhängigkeit des Streuwinkels. Das Prinzip des Versuchsaufbaus ist in [47] ausgeführt. Für die Messungen wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma Seiffert (XRD 3000 PTS) verwendet. Als Referenz wurde das Diffraktogramm eines Silizium-Pulverstandards, NIST SRM640a, herangezogen.

6.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) basiert auf der Wechselwirkung von Elektronen mit der zu untersuchenden Materie. Beim Durchgang durch die Probe wird ein Teil der Elektronen von der axialen Transmissionsrichtung abgelenkt. Im Magnetfeld der Objektivlinse laufen die Elektronen in der bildseitigen Brennebene zu einem Beugungsbild zusammen. Im Beugungsmodus des Mikroskops kann dieses Beugungsbild betrachtet werden. Im Abbildungsmodus wird zwischen zwei Betriebsarten, dem Hellfeld- und dem Dunkelfeldmodus unterschieden.

Bei der Hellfeldabbildung werden mit Hilfe einer Objektivblende nur die nicht abgelenkten Elektronen des in axialer Richtung verlaufenden Nullstrahls zur Abbildung zugelassen. Bereiche, in denen wenige Elektronen gebeugt werden, erscheinen im Bild hell. Die Intensität des Nullstrahls ist in den dunklen Bildbereichen durch die abgelenkten Elektronen verringert. Dies ist im Falle mikrokristalliner Schichten z. B. Kristallite in Bragg-Lage.

Im Dunkelfeldmodus wird die Objektivblende so positioniert, daß nur in einen bestimmten Raumwinkel abgelenkte Elektronen zur Abbildung beitragen. Daher erscheinen nur die Probenbereiche hell, welche Elektronen in gerade diesen Raumwinkel abbeugen. Im Falle mikrokristalliner Schichten bedeutet dies, daß nur Kristallite oder Kristallitbereiche einer festgelegten Orientierung abgebildet werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen wurden ein JOEL 2000EX-Mikroskop mit einer Elektronenenergie von 200 keV und ein JOEL 4000EX-Mikroskop mit einer Elektronenenergie von 400 keV verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Transmissionselektronenmikroskopie findet sich in [48].

6.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Oberflächenmorphologie der kristallisierten Schichten wurde u. a. durch Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) untersucht. Im sog. Tapping Mode wird eine feine Siliziumspitze mit „cantilever“ mit der Eigenfrequenz angeregt und in einem Abstand von einigen 10 nm über die Probenoberfläche bewegt. Die Wechselwirkung mit den Potentialen der Probenoberfläche ändert die Eigenfrequenz. Die Abweichung der veränderten Eigenfrequenz zur Anregungsfrequenz führt zu einer Amplitudenänderung. Die ursprüngliche Amplitude wird durch eine Nachregelung des Probenabstandes mit Hilfe von Piezoelementen wiederhergestellt. Die Daten dieser Nachregelung des Probenabstandes werden aufgezeichnet und ermöglichen die Bestimmung eines Oberflächenprofils. Die verwendete Apparatur vom Typ Nanoscope III stammt von der Firma Digital Instruments. Eine ausführliche Darstellung der Charakterisierungsmethode AFM ist z. B. in [49] nachzulesen.

6.5 Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Um Tiefenprofile der Schichtzusammensetzungen zu erhalten, wurde Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) angewandt. Bei der Sekundärionenmassenspektroskopie wird die Oberfläche eines zu untersuchenden Festkörpers mit geladenen Teilchen (Primärionen) beschossen. Diese Primärionen besitzen eine typische Energie von einigen keV. Durch den Beschuß werden Targetatome aus der Probe herausgeschleudert, und die Probenoberfläche wird abgetragen. Eine Analyse der emittierten Sekundärionen in einem Massenspektrometer liefert daher ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung des untersuchten Festkörpers. Ein Vergleich mit einem Standard, bei dem eine bekannte Atomkonzentration der gesuchten Spezies in die gleiche Matrix eingebaut wurde, ermöglicht eine quantitative Analyse. Die verwendeten Apparaturen stammen von der Firma Atomika, München. Eine genaue Beschreibung der Meßmethode ist in [50] ausgeführt.

6.6 Photothermische Deflexionsspektroskopie (PDS)

Die Absorptionskoeffizienten der amorphen bzw. mikrokristallinen Filme wurden mit Hilfe von Photothermischer Deflexionsspektroskopie (PDS) bestimmt. PDS beruht auf der Ablenkung von Licht in einem Medium mit Brechungsindexgradienten. Die Probe wird in einer mit einem transparenten Medium (hier: CCl_4) gefüllten Küvette gelagert. Licht wird senkrecht auf die Probe eingestrahlt. Wird dieses Licht absorbiert, so resultiert daraus eine Probenerwärmung. Nahe der Oberfläche wird dadurch auch das transparente flüssige Medium erwärmt und dort ein Temperatur- und somit ein Brechungsindexgradient normal zur Probenoberfläche erzeugt.

Die Erwärmung des Mediums wird mit Hilfe eines Laserstrahls gemessen. Dieser Laserstrahl läuft parallel zur Probenoberfläche durch das Medium nahe an der Probe. Der durch die Probenerwärmung erzeugte Temperatur- bzw. Brechungsindexgradient verursacht eine Ablenkung des Laserstrahls, die mit Hilfe eines Detektors gemessen werden kann. Monochromatisches Anregungslicht ermöglicht die Bestimmung eines Absorptionsspektrums. Um eine ausreichende Meßempfindlichkeit zu erhalten, wird das einfallende Licht mit einer Frequenz ω moduliert und die Laserstrahlablenkung in Lock-In-Technik gemessen. Der Zeitversatz zwischen dem Auftreffen der Lichtpulse und der detektierten Ablenkung kann Aufschluß über die Absorptionstiefe bei einer bestimmten Lichtwellenlänge geben.

Wegen der hohen Empfindlichkeit wird die Photothermische Deflexionsspektroskopie als Meßmethode häufig zur Bestimmung kleiner Absorptionskoeffizienten dünner Schichten eingesetzt [51].

7 Experimentelles

7.1 Aufbau der Apparaturen zur Laserkristallisierung

Die Anlage zur Laserkristallisierung wurde aufgebaut, um die in Kap. 1 und Kap. 3 vorgestellten Konzepte zur Herstellung mikrokristalliner Siliziumschichten mit den geforderten Eigenschaften für einen photovoltaischen Einsatz zu realisieren. Abb. 7.1 zeigt die zur Laserkristallisierung verwendeten Apparaturen. Kernstück ist ein gepulster Nd-YAG-Laser (s. Kap. 7.1.1), der bei einer Wellenlänge von 1064 und 532 nm eingesetzt wurde. Die Laserpulse werden über eine Photodiode am Gehäuseausgang gezählt. Die Pulse können in ein modifiziertes Mikroskop eingekoppelt werden, welches mit einem schrittmotorgesteuerten Verfahrtsch bestückt ist. Sowohl der Laser als auch die Positioniereinheit des Mikroskops sind computergesteuert und entsprechend synchronisiert. Für den Mikroskoptisch wurde ein heizbarer Vakuumprobenhalter entwickelt [7]. Mit Hilfe der Laser-Mikroskop-Einheit lassen sich u. a. beliebige Muster im Vakuum bei Temperaturen bis zu 800°C auf einer Fläche von 100 mm x 100 mm kristallisieren oder abladiieren. Das Mikroskop wurde so ausgelegt, daß die Proben in situ spektroskopiert werden können.

Eine homogene Bestrahlung von Proben ist einerseits durch das Mikroskop, andererseits durch einen weiteren heizbaren Vakuumprobenhalter möglich. Eine Dreistrahl-Interferenzanlage erlaubt die großflächige Erzeugung von Punkt- und Linienmustern. Eine Aufdampfanlage wurde konstruiert, um Schichten bereits während ihres Wachstumsprozesses mit dem Nd-YAG-Laser bestrahlen zu können. Damit ist durch lagenweise Kristallisierung die Herstellung dicker Schichten geplant.

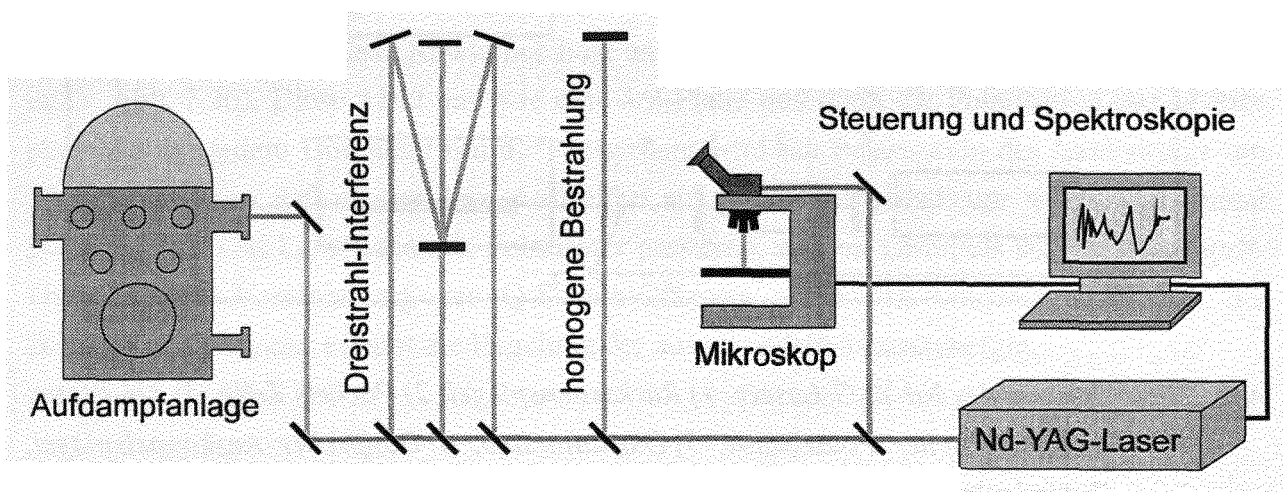


Abb. 7.1: Apparaturen zur Laserkristallisierung

7.1.1 Der Nd-YAG-Laser

Nd-YAG-Laser sind Festkörperlaser. Das Lasermedium sind Nd^{3+} -Ionen in einem Yttrium-Aluminium-Granat [52]. Der wichtigste Laserübergang findet zwischen dem $4F_{3/2}$ und dem $4I_{11/2}$ -Niveau der Nd^{3+} -Ionen statt. Die bei diesem Laserübergang emittierten Photonen besitzen eine Energie von 1.16 eV bzw. eine Wellenlänge von 1064 nm.

Bei dem hier verwendeten gepulsten Nd-YAG-Laser handelt es sich um das Modell „Powerlite 8020“ der Firma Continuum. Die Pulslänge beträgt abhängig vom Q-Switch-Delay, einer Energieeinstellung (s. u.), bei 1064 nm 6-8 ns. Durch Ausnutzung nichtlinearer optischer Effekte in KDP- (Kaliumdihydrogenphosphat-) Kristallen ist eine Frequenzvervielfachung möglich, so daß insgesamt die Wellenlängen 1064, 532, 355 und 266 nm zur Verfügung stehen. Die Konversionseffizienz bei einer Frequenzverdopplung beträgt jeweils etwa 50 %. Bei 1064 nm können 1200 mJ Energie pro Puls emittiert werden, bei 532 nm sind es 550 mJ, bei 355 nm 310 mJ und bei 266 nm noch 120 mJ. Die Pulsfrequenz ist zwischen 1-20 Hz wählbar [53].

Abb. 7.2 zeigt schematisch die Funktionsweise des hier verwendeten Nd-YAG-Lasers. Der Oszillator- (5) und der Verstärkertab (8) werden durch Xe-Blitzlampen gepumpt. Der Resonator wird durch den Rückseitenspiegel (1) und den Gaußschen Auskoppelspiegel (6) begrenzt. Eine detaillierte Darstellung des Resonators ist in Abb. 7.3 zu erkennen.

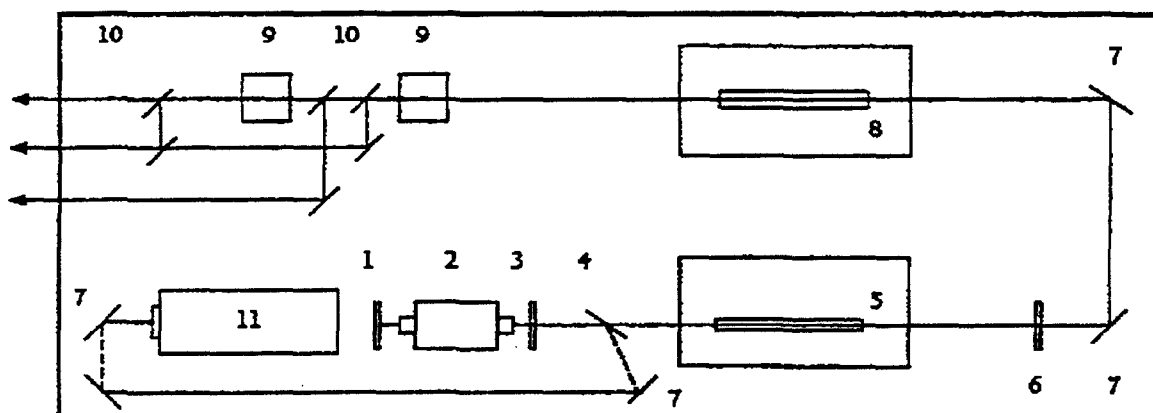


Abb. 7.2: Schema des Nd-YAG-Lasers. 1) Rückseitenspiegel, 2) Pockels Zelle, 3) $\lambda/4$ -Platte, 4) dielektrischer Polarisator, 5) Oszillatorstab, 6) Gaußscher Auskoppelspiegel, 7) Umlenkspiegel, 8) Verstärkertab, 9) KDP-Kristalle, 10) dichroitische Teilerspiegel, 11) Injection Seeder [53].

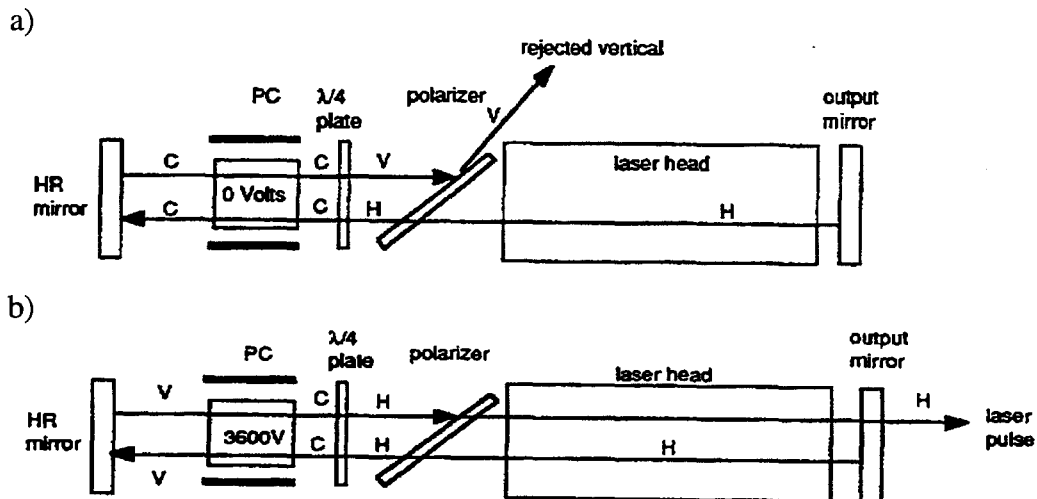


Abb. 7.3: Detaillierte Darstellung des Resonators [53]. a) 0 V an der Pockels Zelle: keine Laserauskopplung, b) 3600 V an der Pockels Zelle: Laserauskopplung. Die Polarisierung des Lichtes ist durch H (horizontal), V (vertikal) und C (zirkular) beschrieben.

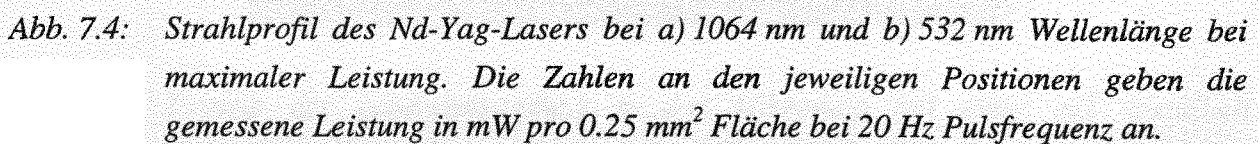
Im Laserresonator befindet sich der sog. Q-Switch, welcher aus einer Pockels Zelle, einem Plattenpolarisator, einer $\lambda/4$ -Platte und einer elektronischen Steuerung besteht. Der aus dem Oszillatorstab stammende Laserstrahl ist horizontal polarisiert. Er durchläuft den Q-Switch zweimal. Die $\lambda/4$ -Platte dreht die Polarisation des Lichtes bei jedem Durchlauf um 45°. Ist der Q-Switch geschlossen, so liegt an der Pockels Zelle keine Spannung an (s. Abb. 7.3a). In diesem Zustand beeinflusst die Pockels Zelle den durchlaufenden Laserstrahl nicht. Ein zweifaches Passieren der $\lambda/4$ -Platte dreht die Polarisation des Lichtes um 90°, bevor es auf den Plattenpolarisator trifft. Der nun vertikal polarisierte Strahl wird vom Polarisator reflektiert und aus dem Resonator gelenkt. Es wird kein Laserpuls erzeugt.

Im geöffneten Zustand des Q-Switches liegt an der Pockels Zelle eine Spannung von 3600 V an (s. Abb. 7.3b). Diese wirkt nun wie eine $\lambda/4$ -Platte und dreht die Polarisation des Lichtes ebenfalls bei jedem Durchlauf um 45°. Insgesamt wird die Polarisation des Laserstrahls um 180° gedreht, so daß er vor dem Auftreffen auf den Plattenpolarisator wieder horizontal polarisiert ist. Das Licht kann den Polarisator passieren, und ein Laserpuls wird ausgekoppelt. Die zeitliche Verschiebung der Q-Switch-Öffnung gegen das Intensitätsmaximum der Blitzlampenlichtpulse erlaubt die Regelung der ausgekoppelten Laserenergie.

Der den Resonator verlassende Laserpuls passiert den Verstärkerstab (8) (vgl. Abb. 7.2), in welchem er eine stimulierte Emission auslöst und verstärkt wird. Zwischen Resonator und Verstärker befindet sich ein Teleskop (nicht dargestellt), mit dem der Strahldurchmesser vor dem Eintritt in den Verstärker variiert werden kann. Dieses Teleskop stellt eine Korrekturmöglichkeit für die Strahldivergenz dar, welche von der Blitzlampenfrequenz abhängt. Ein Durchlauf durch die KDP-Kristalle (9) erlaubt eine Frequenzvervielfachung. Die dichroitischen Teilerspiegel (10) separieren den Teil des Laserpulses, der im KDP-Kristall nicht frequenzvervielfacht werden konnte.

Der Injection Seeder (11) besteht aus einem diodengepumpten cw-Laser (cw: continuous wave), welcher eine sehr schmale Linienbreite besitzt. Dieser „Seed“-Laserstrahl kann bei Bedarf in den Resonator eingekoppelt werden, während der Q-Switch geöffnet ist. Wenn die Seed-Laser-Frequenz im Bereich der Resonatorfrequenz liegt, kann sich der Laserpuls im Resonator aus dem Seed-Licht entwickeln, bevor dies durch spontane Emission innerhalb des Lasermediums geschieht. Der Seed-Laser zwingt dem Resonator seine Frequenz auf und verringert damit die Linienbreite bzw. erhöht die Kohärenzlänge der Laserpulse.

Die Nd-YAG-Stäbe besitzen eine relativ schlechte Wärmeleitfähigkeit. Daher führt ein inhomogenes Pumpen durch die Blitzlampen leicht zu Temperaturgradienten innerhalb der Laserstäbe. Da die optische Dichte des Materials temperaturabhängig ist, entsteht sog. „thermisches Lensing“. Dies führt zu Inhomogenitäten im Strahlquerschnitt des Lasers. Abb. 7.4 zeigt das Strahlprofil des Nd-Yag-Lasers bei a) 1064 nm und b) 532 nm Wellenlänge bei maximaler Leistung. Der Strahldurchmesser beträgt in der Standardeinstellung bei $\lambda=1064$ nm etwa 9 mm. Die Messungen wurden wegen der hohen Energiedichten mit Hilfe einer 0.5 mm-Stahlblende durchgeführt, mit der das gesamte Strahlprofil abgerastert wurde. Im 1064 nm-Strahlprofil ist eine Verschiebung des Schwerpunktes nach links zu erkennen, welche auf eine Fehlausrichtung der Spiegel zurückzuführen war, die einfach behoben werden konnte. Neben den durch thermisches Lensing verursachten Bereichen hoher Energie ist eine ringförmige Intensitätsverteilung zu beobachten. Diese ist auf Beugung des Laserlichtes an den Rändern der Nd-YAG-Stabenden zurückzuführen. Die ringförmigen Modulationen konnten durch den Einbau einer „weichen Blende“ in den Resonator minimiert werden. Dazu wurde eine rotationssymmetrisch geätzte Quarzglasscheibe verwendet, deren Zentrum eine glatte Oberfläche besitzt. Die Rauigkeit nimmt radial nach außen gaußförmig zu, so daß eine Reduzierung des Strahldurchmessers durch Streuung erfolgt, ohne daß ringförmige Intensitätsmodulationen entstehen. Diese Reduzierung des Strahldurchmessers verhindert eine Ausleuchtung der Laserstäbe in den Randbereichen und unterdrückt dadurch die ungewollte Beugung. Allerdings führt die Homogenisierung des Strahlprofils zu einer Verringerung der Maximalenergie um etwa 30 %. Im optimierten Strahlprofil befinden sich immer noch heißere Stellen durch thermisches Lensing, die Ringstruktur konnte abgeschwächt werden.



Bei 532 nm besitzen die Laserpulse wegen der Konversionseffizienz von etwa 50 % eine geringere Energie. Neben den bereits bei 1064 nm beobachteten Inhomogenitäten durch thermisches Lensing zeigt dieses Strahlprofil keine Rotationssymmetrie. Es sind vier Bereiche geringerer Energiedichte zu erkennen, die das Strahlprofil an zwei Stellen einschnüren.

Die Frequenzverdopplung in den KDP-Kristallen ist ein polarisationsabhängiger Effekt. Nur horizontal polarisiertes Licht kann in dieser Anordnung der Kristalle umgewandelt werden. Der Laserstrahl setzt sich aus verschiedenen Moden zusammen, von denen die Grundmode, TEM_{00} , als einzige eine rotationssymmetrische Intensitätsverteilung aufweist. Die Einschnürungen im Strahlprofil bei 532 nm ähneln der Intensitätsverteilung der TEM_{11} -Mode.

Zur genaueren Untersuchung wurde vor dem Verdopplerkristall eine drehbare $\lambda/4$ -Platte angebracht, mit deren Hilfe eine beliebige Drehung der Polarisation möglich ist. Abb. 7.5 zeigt das Strahlprofil bei 532 nm a) bei der gleichen Konfiguration, in der das Strahlprofil in Abb. 7.4 b aufgenommen wurde, und b) nach einer Drehung der Polarisation um 90° . Dabei wurde jeweils ein Puls auf UV-Registrierpapier geschossen, wie es für Kassensautomaten verwendet wird. Nach der Drehung der Polarisation um 90° werden etwa an den Stellen Maxima erzeugt, an denen sich vorher die Einschnürungen befunden haben. Die Kleeblattsymmetrie ähnelt stark der Intensitätsverteilung der TEM_{11} -Mode. Möglicherweise sind bei 532 nm die Abweichungen des Strahlprofils von der Rotationssymmetrie auf Inhomogenitäten in der Polarisation der Pulse zurückzuführen. Eine bei 1064 nm nicht bemerkte Inhomogenität der Polarisation könnte sich hier in einer Inhomogenität der Energiedichte fortsetzen.



Abb. 7.5: Strahlprofil des Nd-Yag-Lasers bei 532 nm Wellenlänge a) in der gleichen Konfiguration, bei der das Profil in Abb. 7.4b aufgenommen wurde, b) nach Drehung der Polarisation um 90° .

7.1.2 Die Laser-Mikroskop-Einheit

Bei dem verwendeten Lichtmikroskop handelt es sich um den Typ BX 50 der Firma Olympus, welches eine auf unendlich korrigierte Optik besitzt. Der Strahlengang zwischen dem Objektiv und einer Telanlinse verläuft parallel. Die Telanlinse entwirft ein vollständig auskorrigiertes Zwischenbild, welches durch das Okular betrachtet werden kann. Auf Grund des parallelen Strahlengangs können Zwischentuben in das Mikroskop eingesetzt werden, ohne daß eine Korrektur- oder Kompensationsfunktion erforderlich ist. Durch den Einsatz einer zweiten modifizierten Auflichteinheit ist die seitliche Einkopplung von Laserpulsen in das Mikroskopgehäuse möglich. Dazu wurde ein hochreflektierender Umlenkspiegel eingesetzt. Zur punktförmigen Bearbeitung der Probe werden die Laserpulse durch ein Objektiv mit langem Arbeitsabstand genau auf die Probenoberfläche fokussiert. Bei höheren Energien wird dazu ein Luftspaltobjektiv verwendet. Der Durchmesser des Laserstrahls wird außerhalb des Mikroskopgehäuses durch eine Blende auf 3.5 mm reduziert und mit Hilfe eines Neutralsichtfilters abgeschwächt. Abb. 7.6 zeigt das Prinzip der Laserpulseinkopplung in das Mikroskop. Für eine großflächige homogene Bearbeitung der Proben wird der Laserstrahl mit einem größeren Durchmesser und mit hoher Energie in das Mikroskop geführt und auf die Probe gelenkt, ohne ein Objektiv zu passieren.

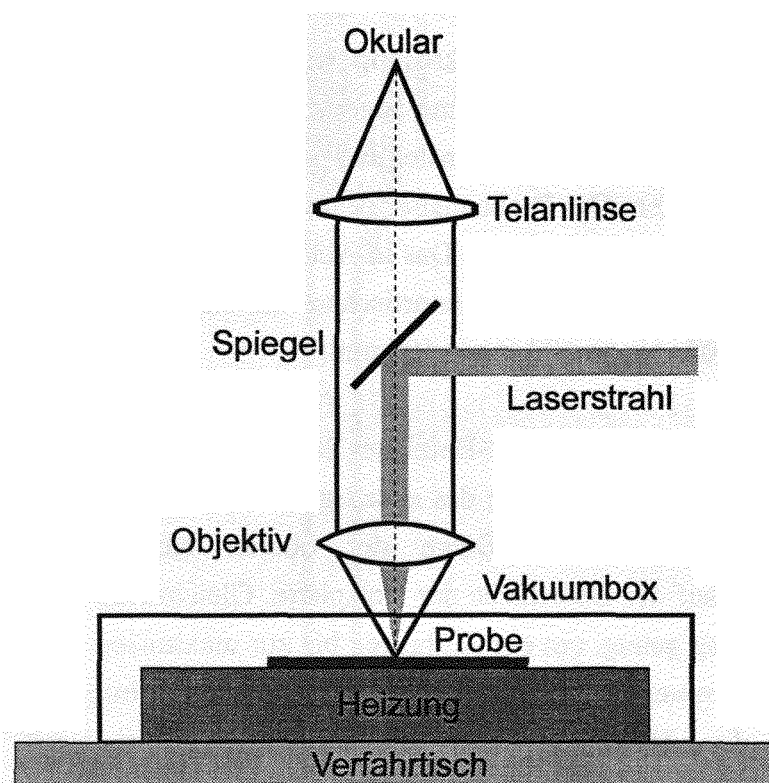


Abb. 7.6: Prinzip der Lasereinkopplung in das Mikroskop mit einer auf unendlich korrigierten Optik.

Um eine schnelle streifenförmige Kristallisierung oder eine Ablation zu ermöglichen, wie sie zur elektrischen Trennung von Dünnschichtsolarzellen benötigt wird, wurde ein spezielles Objektivgehäuse konstruiert. Dieses Objektivgehäuse erlaubt eine variable Bestückung mit Linsen und Blenden. Für diese Anwendung wurde eine Zylinderlinse eingesetzt, welche die Laserpulse streifenförmig auf die Probe fokussiert. Mit Hilfe der verwendeten Blenden werden die inhomogenen Randbereiche abgeschnitten. Ein Verfahren der Probe erlaubt so die schnelle Erzeugung großflächiger Streifenmuster.

Das Mikroskop wurde mit einer elektronischen Verfahreinheit bestückt, die aus einem schrittmotorgesteuerten Mikroskoptisch, einem Joystick und einer Kontrolleinheit besteht. Diese Verfahreinheit und der Laser werden über einen Computer gesteuert und synchronisiert. Die für dieses System entwickelten Programme erlauben die Erzeugung beliebiger Punkt- und Linienmuster sowie eine automatisierte großflächige Kristallisierung [54]. Außerdem ist eine Repositionierung der Proben zur erneuten Bearbeitung nach einer Unterbrechung oder Probenentnahme möglich.

Der über die Kontrolleinheit mc2000 angesteuerte Verfahrtisch der Firma Märzhäuser Wetzlar ermöglicht die Bearbeitung von Proben einer Fläche bis zu 100 mm x 100 mm. Die Schrittmotoren des Verfahrtisches erlauben mit 40.000 Positionen pro Umdrehung bei einer Spindelsteigung des Tisches von 1 mm eine minimale Schrittweite von 0.025 μm .

Für die Laserbearbeitung unter dem Mikroskop wurde ein spezieller heizbarer Vakuumprobenhalter entwickelt und zur Patentierung angemeldet [7], der im folgenden ausführlicher beschrieben wird. Dieser erlaubt die Einstellung einer Bias-Temperatur und schützt die Proben vor Kontaminationen. Der Probenhalter besitzt eine Hochtemperatur-Heizvorrichtung für eine Betriebstemperatur bis zu 800°C. Das in Abb. 7.7 beschriebene Konstruktionsprinzip erlaubt den Einsatz auf Probenmanipulatortischen handelsüblicher Lichtmikroskope für Substrate von einer Größe bis zu 100 mm x 100 mm.

In die Heizplatte 2 ist ein Thermocoax-Heizleiter 2a eingesetzt. Die maximale Heizleistung beträgt 1000 W. Die Art der Verlegung des allseitig mittels Hartlot eingebetteten Heizleiters gewährleistet bei der gewählten Dicke der oberen Kupferplatte eine homogene Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Heizplatte. Gleichzeitig ist die Wärmekapazität des Kupferblocks gering genug, um ein Aufheizen bis zur maximalen Betriebstemperatur von 800°C in wenigen Minuten zu gewährleisten. Um die Wärmeleitung in das Gehäuse 1 zu minimieren, ist die Heizplatte auf 4 Keramikfüßen 2c montiert. Ein Ni-CrNi-Thermoelement 2b mit INCONEL-Mantel zur Temperaturmessung und -regelung ist in die Kupferplatte nahe der Oberfläche eingeführt.

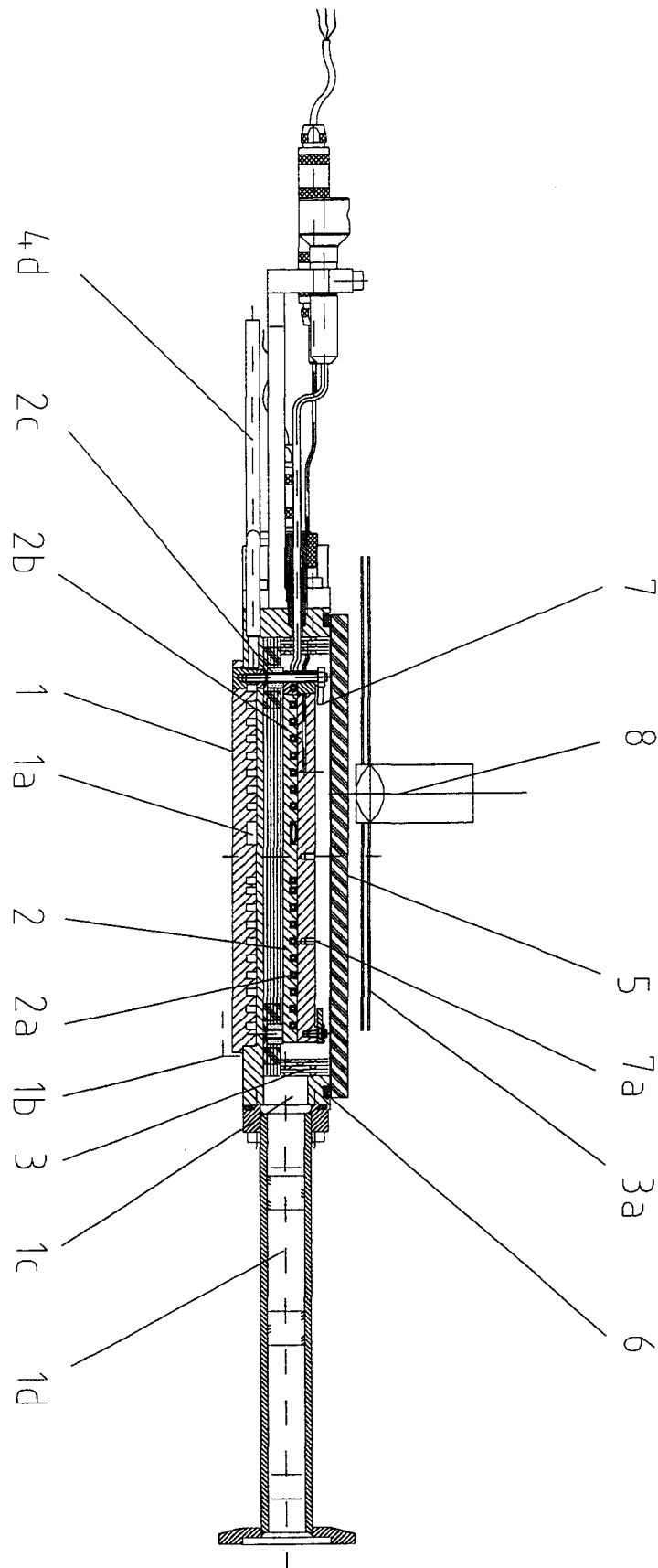


Abb. 7.7a: Hochtemperatur-Vakuumprobenhalter für Lichtmikroskope (Seitenansicht).

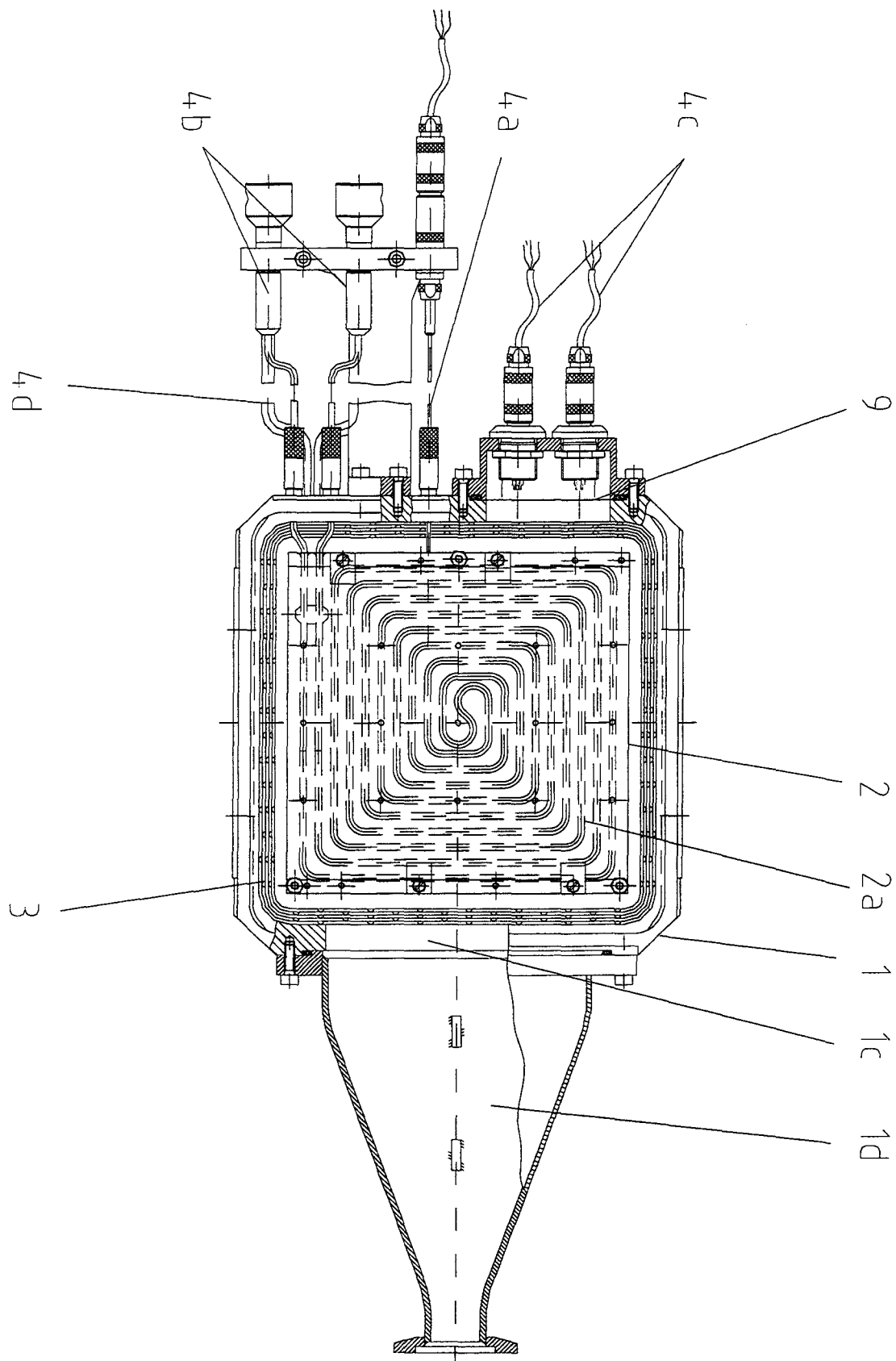


Abb. 7.7b: Hochtemperatur-Vakuumprobenhalter für Lichtmikroskope (Draufsicht).

Die Oberfläche der Heizplatte ist so positioniert, daß Substrate einer Dicke zwischen 0 und 3 mm in der Fokalebene handelsüblicher Mikroskopobjektive mit langem Arbeitsabstand liegen. Probenklemmen 7 zur Befestigung großer und Bohrungen 7a für Klemmen zur Befestigung kleiner Substrate gewährleisten den Einsatz von Substraten beliebiger Form bis zu einer Größe von 100 mm x 100 mm.

Das Gehäuse 1 ist auf Grund des gewünschten modularen Einsatzes für Mikroskope extrem flach ausgelegt. Es besitzt an der Unterseite einen Mikroskopadapter 1b, der anstelle der Objektträgerscheibe des Probenmanipulatortisches in die entsprechende Vertiefung eingeklemmt werden kann, so daß Auf- und Abbau des Probenhalters mit einem Handgriff ausgeführt werden können. Daher steht das Mikroskop weiterhin auch für Standardanwendungen zur Verfügung. Das Gehäuse ist wegen guter Wärmeleitfähigkeit, die für die Gehäusekühlung 1a (s. Abb. 7.7a) notwendig ist, aus einer Kupfer-Chrom-Zirkon-Legierung gefertigt.

Der Pumpenanschluß 1d aus Edelstahl ist vakuumdicht an der Evakuieröffnung 1c des Gehäuses angeflanscht und besitzt einen genormten KF-25-Anschluß für Vakuumpumpsysteme. Der Pumpenanschluß ist trapezförmig ausgelegt (s. Abb. 7.7b), um durch eine möglichst große Evakuieröffnung ein schnelles Abpumpen und einen guten Enddruck zu erreichen. Im Probenhalter herrscht bei Betrieb einer Turbopumpe bereits nach wenigen Minuten ein Druck $\leq 10^{-5}$ mbar. Der Anschluß der Pumpen über einen flexiblen Wellschlauch ermöglicht ein ungehindertes Verfahren des Mikroskoptisches.

An der linken Gehäuseseite sind Vakuumdurchführungen für den Heizleiter 4b, das Kühlwasser 4d, das Thermoelement 4a und für Elektroanschlüsse 4c angebracht. Acht Stromdurchführungen ermöglichen in situ elektrische Messungen nach Wahl. Eine Box 9 für die elektrischen Durchführungen ist modular an das Gehäuse angeflanscht und kann bei Bedarf gegen eine anders ausgelegte Box ausgetauscht werden.

Mehrere Strahlungsschilde 3 unter und neben der Heizplatte aus dünnem INCONEL-Blech schützen das Gehäuse vor Wärmestrahlung und sind Voraussetzung für einen Betrieb bei hohen Temperaturen. An den Stellen der Evakuieröffnung und den Strom- und Wasserdurchführungen befinden sich entsprechende Aussparungen. Weitere Strahlungsschilde 3a (s. Abb. 7.7a) sind für den Betrieb bei hohen Temperaturen am Mikroskopobjektiv 8 angebracht und können bei Bedarf leicht montiert oder entfernt werden.

Eine auf der Oberseite antireflexbeschichtete Quarzglasplatte 5 schließt den Probenhalter nach oben ab und erlaubt die Einkopplung von Licht bzw. die Beobachtung der Substrate. Eine Rückreflexion in das Mikroskop wird dabei vermieden. Die Glasplatte ist auf einem bis 150°C temperaturbeständigen VITON-Dichtring 6 gelagert, der in einer Nut auf dem Gehäuse gehalten wird. Der Abstand zwischen Substratoberseite und Abdeckglasunterkante wurde dabei groß genug gewählt, um eine Kontamination der Glasplatte bei der Materialbearbeitung zu vermeiden. Die Glasplatte wird beim Evakuieren festgesaugt und muß nicht montiert werden. Dies erlaubt ein schnelles Probenwechseln zwischen verschiedenen Arbeitsprozessen.

Die gesamte Mikroskopeinheit wurde so ausgelegt, daß eine in situ-Spektroskopie der Proben möglich ist. Das Mikroskop wurde mit einer CCD-Kamera bestückt, welche eine Beobachtung der Proben während ihrer Bearbeitung ermöglicht. Mit Hilfe von Filtern oder der Bestrahlung durch monochromatische Lichtquellen kann so z. B. die spektrale Reflektivität der Probe orts aufgelöst untersucht werden. Durch Einkopplung eines weiteren Laserstrahls ist bei Einsatz eines Monochromators auch orts aufgelöste Raman-Spektroskopie möglich. Das Streulicht kann über den Strahlteiler der Kameraeinheit ausgekoppelt und analysiert werden.

7.1.3 Die Dreistrahl-Interferenzanlage

Die Dreistrahl-Interferenzanlage wurde zur großflächigen Erzeugung von Punkt- oder Streifenmustern konstruiert. Speziell für diese Anwendungen wird der in Kap. 7.1.1 beschriebene Injection Seeder des Nd-YAG-Lasers eingesetzt, um eine zur Erzeugung von Interferenzen ausreichende Kohärenzlänge zu gewährleisten. Diese Anlage ermöglicht u. a. die Erzeugung von Punktmustern bei 1064 und 532 nm Anregungswellenlänge, wobei die Punktabstände bei 1064 nm zwischen 2 und 14 μm sowie bei 532 nm zwischen 1 und 7 μm variiert werden können. Die Dreistrahl-Interferenzanlage wurde besonders kompakt ausgelegt. Ihre Abmessungen von nur etwa 100 cm x 20 cm x 20 cm ermöglichen einen variablen Aufbau auf optischen Tischen.

Das Prinzip der Dreistrahl-Interferenzanlage ist in Abb. 7.1 dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einer Strahlteilereinheit, einer Spiegeleinheit und einem Probenhalter. Die Laserpulse werden mit Hilfe von Strahlteilern in drei Pulse gleicher Intensität aufgeteilt. Der erste Strahlteiler rechts separiert 33 % des horizontal polarisierten Strahls, der mittlere besitzt ein Reflexionsvermögen von 50 %. Die beiden äußeren Strahlen verlaufen in der Ebene des aus dem Nd-YAG-Laser ausgekoppelten Pulses. Der mittlere Strahl wird über einen hochreflektierenden dichroitischen Spiegel in eine höhere Ebene gelenkt. Alle drei Strahlen

laufen parallel und spannen ein gleichseitiges Dreieck mit 60 mm Kantenlänge auf. Diese drei Strahlen laufen an einem heizbaren Vakuumprobenhalter vorbei, dessen Rückseite den Strahlteilern zugewandt ist. Seine Abmessungen wurden sehr kompakt gehalten (s.u.), um die Kantenlänge des von den Laserstrahlen aufgespannten gleichseitigen Dreiecks zu minimieren. Eine Vergrößerung der Strahlabstände hätte eine proportionale Vergrößerung der gesamten Dreistrahl-Interferenzanlage zur Folge.

Die drei Laserstrahlen treffen auf die Spiegeleinheit, welche drei hochreflektierende dichroitische Spiegel besitzt, die ebenfalls ein gleichseitiges Dreieck von 60 mm Kantenlänge aufspannen. Diese in jeweils zwei Achsen verstellbaren Spiegel lenken die Strahlen auf die Vorderseite des heizbaren Vakuumprobenhalters, dessen Mittelpunkt im Zentrum des gleichseitigen Dreiecks steht. Daher treffen die drei Strahlen alle unter dem gleichen Winkel auf die Probenoberfläche. Da auch ihre Winkel zueinander paarweise gleich sind, wird ein Punktmuster mit gleichen Abständen benachbarter Punkte erzeugt. Der Probenhalter ist entlang der langen Achse der Dreistrahl-Interferenzanlage verschiebbar. Durch gleichzeitiges Verstellen der Spiegel kann der Winkel der auf die Probe treffenden Pulse und damit der Punktabstand variiert werden.

Ein Verzicht auf die verstellbare Spiegeleinheit ist nicht möglich, da die Strahlteiler nur bei einem festen Winkel die erforderlichen Strahlintensitäten liefern und daher selbst nicht verstellt werden können. Während die dichroitischen Spiegel eine Beschichtung besitzen, die sowohl bei 1064 als auch bei 532 nm hochreflektierend ist, sind die Strahlteiler grundsätzlich nur für jeweils eine Wellenlänge verwendbar. Daher wurde die Strahlteilereinheit doppelt gefertigt und jeweils mit den entsprechenden Strahlteilern bestückt. Ein einfacher Mechanismus erlaubt ein schnelles Austauschen dieser auf einem einzigen Bauteil aufgebauten Einheit.

Das Konstruktionsprinzip des heizbaren Vakuumprobenhalters ist in Abb. 7.8 dargestellt. Er wurde auf der Basis von KF25-Standardbauteilen konstruiert. In ein KF25-Eckstück wurde ein zylindrischer Kupferblock so eingesetzt, daß die Gehäusewand nur über eine lange Edelstahlstange an seiner Rückseite berührt wird. Ein Thermokoax-Heizleiter wurde wie bei einer Garnrolle im Bereich der Rückseite auf den Kupferzylinder aufgewickelt und mit Hartlot befestigt. Der Abstand des Heizleiters zur Vorderseite des Kupferblocks, auf der die Proben aufgeklemmt werden, gewährleistet ein homogenes Aufheizen in diesem Bereich. In die Mitte des Heizblocks wurde ein Thermoelement zur Temperaturmessung und -regelung eingesetzt, welches bis kurz unter die Oberfläche reicht.

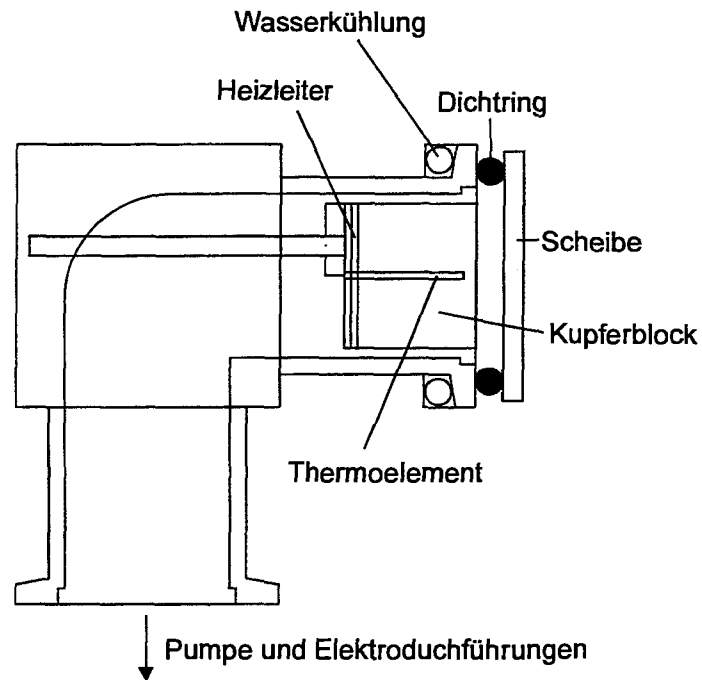


Abb. 7.8: Heizbarer Vakuumprobenhalter für die Dreistrahl-Interferenzanlage.

Eine runde antireflexbeschichtete Quarzglasscheibe wird bei Evakuierung des Probenhalters angesaugt und durch einen VITON-Dichtring gehalten. Der Dichtring wird durch eine ringförmig unter seiner Auflagefläche verlaufende Wasserkühlung vor Erhitzung geschützt.

Der Durchmesser des Probenhalterkopfes beträgt nur 40 mm, wobei eine maximale Heiztemperatur von 500°C bereits nach wenigen Minuten erreicht werden kann. Der Druck im Probenhalter beträgt bei Betrieb einer Turbopumpe etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Alle Vakuum- und Elektroanschlüsse sind flexibel gestaltet, so daß ein problemloses Verschieben auf optischen Schienen zur Regelung der Punktabstände (s.o.) auch während des Betriebs möglich ist. Ferner kann der Probenhalter auch seitlich aus der Dreistrahl-Interferenzanlage herausgeschoben werden, um die interferenzbekeimten Schichten, wie in Abb. 7.1 dargestellt, in situ homogen bestrahlen zu können.

7.1.4 Die Aufdampfanlage (Ausblick)

Zur Herstellung mikro- bzw. polykristalliner Schichten von mehreren Mikrometern Dicke auf Glassubstraten wurde eine Aufdampfanlage konstruiert. Schichten einer Dicke, die eine ausreichende Lichtabsorption in Solarzellen gewährleistet, können nicht in einem Schritt laserkristallisiert werden. Eine Einkopplung der Laserpulse in die Anlage erlaubt eine Laserkristallisierung während des Aufdampfprozesses. So kann z. B. amorphes Silizium Lage für Lage aufgedampt und in situ kristallisiert werden, um große Schichtdicken zu erreichen.

Die Aufdampfanlage besteht aus einem Edelstahlrezipienten von ca. 300 mm Innendurchmesser mit CF-Flanschen und wird durch einen Turbopumpstand evakuiert. Dabei wird ein Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Eine Glasglocke erlaubt die Beobachtung des Aufdampfvorgangs. Abb. 7.9 zeigt eine schematische Darstellung der Aufdampfanlage.

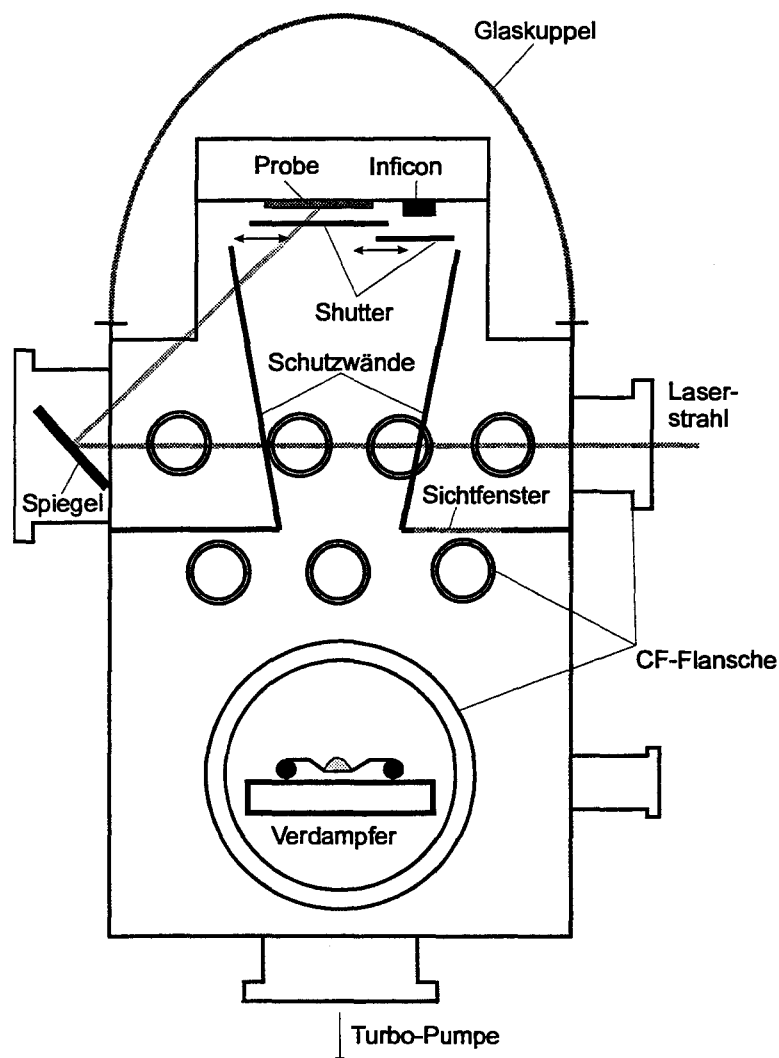


Abb. 7.9: Konstruktionsprinzip der Aufdampfanlage.

Die Aufdampfanlage wurde mit einem Elektronenstrahlverdampfer vom Typ ESV 4/UHV der Firma Leybold bestückt. Dieser besitzt vier getrennte verschiebbare Tiegel, so daß auch Schichten unterschiedlicher Komposition in situ aufgedampft werden können. Schutzwände im Rezipienten verhindern eine Kontamination der Glaskuppel. Ein in den Boden der Schutzwand eingelassenes leicht austauschbares Sichtfenster erlaubt die Beobachtung des Tiegels. Sowohl die Probe einer Größe bis zu 50 mm x 50 mm als auch das Schichtdickenmeßgerät von Typ Inficon (Firma Leybold) können einzeln durch ein motorgesteuertes Shuttersystem zur Bedampfung freigegeben werden. Auf diese Weise können die Aufdampfzeiten kontrolliert und geregelt werden.

Die Laserpulse sollen durch ein antireflexbeschichtetes Fenster in die Anlage gekoppelt werden. Aussparungen in den Schutzwänden erlauben eine Strahlführung auf einen hochreflektierenden Spiegel, welcher die Pulse auf die Probe lenkt. Der empfindliche Spiegel wird durch die Schutzwände vor Kontaminationen geschützt. Der Einbau eines heizbaren Probenhalters ist geplant.

7.2 Probenpräparation

7.2.1 Laserkristallisierung

Die zur Laserkristallisierung verwendeten amorphen Siliziumschichten wurden mit Hilfe von PECVD (vgl. Kap. 4.1) in einer Anlage der Firma MRG (Material Research Group) hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Anlage findet sich in [31]. Als Substrate wurden Corning-Glas und Quarz verwendet. Die Plasmaanregungsfrequenz betrug 13.56 MHz, der Prozeßdruck lag bei 700 mTorr und die Substrattemperatur bei etwa 290°C (Heizertemperatur: 400°C). Als Prozeßgas wurde Silan verwendet. Bei einer Plasmaleistung von 20 mW/cm² betrug die Abscheiderate ca. 2 Å/s. Diese Depositionsparameter erzeugen relativ kompakte amorphe Schichten mit einem Wasserstoffgehalt von 7-8 % [55]. Die Schichtdicken lagen zwischen 100 und 800 nm. Für elektrische Untersuchungen wurden auf diese Weise u. a. auch n-dotierte Schichten unter Zugabe von Phosphin deponiert. Alle anderen untersuchten Siliziumschichten bestehen aus undotiertem Material.

Eine Reduzierung des Wasserstoffgehaltes der Schichten auf weniger als 1 % erfolgte durch eine Temperung im Rohrofen. Die Proben wurden in einer zweistündigen Rampe von Raumtemperatur auf 500°C erhitzt und 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Die Reduktion des Wasserstoffgehaltes ist notwendig, um die Ablations- über die Kristallisationschwelle anzuheben (s. Kap. 8.1.1).

Die Rückseite der transparenten Substrate wurde mit Hilfe eines feinen Sandstrahlers aufgeraut, um dort Reflexionen der Laserpulse zu vermeiden. Rückreflexionen der Laserstrahlung bei glatten Probenrückseiten führten zu Interferenzen, welche ungewollte streifenförmige Kristallisierungsmuster verursachten. Einige Quarzsubstrate besaßen bereits unpolierte raue Rückseiten.

7.2.1.1 Homogene Kristallisierung

Die meisten homogen kristallisierten Schichten wurden mit Hilfe der Laser-Mikroskop-Einheit (vgl. Kap. 7.1.2) hergestellt. Der Strahldurchmesser der Laserpulse wurde durch das Teleskopsystem zwischen Laserresonator und Verstärker (s. Kap. 7.1.1) auf 6-7 mm begrenzt. Die Laserpulse wurden, ohne ein Objektiv zu durchlaufen, auf die Probenoberfläche gelenkt.

Die Proben befanden sich während der Kristallisierung im Vakuumprobenhalter, in welchem ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar herrschte. Die Strahlhomogenitäten wurden durch ein Abrastern der Schichten weitestgehend kompensiert. Bei einer Pulsfrequenz von 20 Hz wurden die Proben so verfahren, daß sie an jeder Stelle mit etwa 200 Pulsen bestrahlt wurden. Diese Pulszahl hatte sich in Vorversuchen für eine vollständige Kristallisierung der Schichten als geeignet erwiesen.

Vor der Fertigstellung der Laser-Mikroskop-Einheit wurden die Proben unter Verwendung des in Kap. 7.1.3, Abb. 7.8 vorgestellten Probenhalters kristallisiert. Das Abrastern der Proben erfolgte schrittweise über eine x-y-Verstelleinheit. Der Strahldurchmesser betrug 9 mm.

Zur Vermeidung von Verunreinigungen der laserkristallisierten Siliziumschichten durch die Corning-Glas-Substrate wurden Diffusionsbarrieren verwendet (vgl. Kap. 8.1.2.3). Dazu wurde Siliziumoxid bzw. Siliziumnitrit vor dem Aufbringen von amorphem Silizium in verschiedenen Schichtdicken auf dem Corning-Glas deponiert. Diese Schichten sind transparent und sollen eine Diffusion von Atomen aus dem Corning-Glas in die Siliziumschicht verhindern. Die SiO_2 -Beschichtung erfolgte mittels Aufdampfen (vgl. Kap. 4.2), wobei eine Siliziumoxidperle verdampft wurde. Siliziumnitrit wurde durch PECVD (s. Kap. 4.1) deponiert.

7.2.1.2 Strukturierte Kristallisierung

Für genaue Untersuchungen des Wachstums kristalliner Keime in einer amorphen Matrix (vgl. Kap. 1 und Kap. 3.2) wurden die amorphen Siliziumschichten mit Hilfe der Laser-Mikroskop-Einheit strukturiert kristallisiert. Mit dieser Methode konnte eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt werden als bei der Erzeugung von Punktmustern durch die Dreistrahl-Interferenzanlage. Die Strahlhomogenitäten des Lasers wirken sich bei einer Fokussierung der Pulse durch das Mikroskop weniger stark aus als bei einer Überlagerung von Teilstrahlen (s. Kap. 7.1.3).

Vor der Einkopplung der Laserpulse in das Mikroskopgehäuse wurde der Strahldurchmesser mit Hilfe einer Irisblende auf 3.5 mm reduziert. Eine solche Verkleinerung des Strahldurchmessers durch das Teleskop zwischen Resonator und Verstärker ist nicht möglich, ohne den Verstärkerstab einer zu großen inhomogenen thermischen Belastung auszusetzen. Die Laserpulse werden durch Neutraldichtefilter etwa auf 0.1 bis 0.01 % ihrer ursprünglichen Energie abgeschwächt, da sonst die Energiedichte im Fokus auf der Probe zu einer sofortigen

Ablation der Schicht führen würde. Solche Pulse geringer Energie lassen sich nicht direkt durch den Nd-YAG-Laser erzeugen, da ab einem bestimmten Q-Switch-Delay keine Besetzungsinversion mehr erzeugt wird.

Zur Fokussierung der Laserpulse auf die Probenoberfläche wurden Objektive mit einem langen Arbeitsabstand von etwa 10 mm verwendet, so daß die Energiedichte in den Objektiven selbst nicht zu hoch wird. Für eine Bearbeitung der Proben im Vakuumprobenhalter ist ein langer Arbeitsabstand Voraussetzung, da die Objektive wegen der Abdeckglasplatte nicht beliebig nahe an die Probenoberfläche herangefahren werden können. Für die Kristallisierung wurde ein gekittetes Objektiv mit guten Abbildungseigenschaften verwendet, um möglichst kleine und gut definierte Punkte bzw. Strukturen erzeugen zu können. Für Anwendungen bei höheren Energien, wie z. B. Laserablation, steht ein Luftspaltobjektiv zur Verfügung, da der Kitt in herkömmlichen Objektiven zerstört werden kann. Bei der Kristallisierung mit 1064 nm Anregungswellenlänge ist zu beachten, daß sich die Brennweite der Objektive im Vergleich zu sichtbarem Licht (500 nm) um etwa 0.1 % erhöht.

7.2.2 Epitaxieversuche mit CoSi_2 -Schichten

Das Konzept zur Ausnutzung der Eigenschaften von CoSi_2 zur Herstellung mikro- oder polykristalliner Siliziumschichten wurde in Kap. 3.2 beschrieben. Wegen der geringen Gitterfehlانpassung von CoSi_2 und Silizium sollen die Siliziumkristallite durch Epitaxie auf CoSi_2 gegenüber einem Wachstum direkt auf dem amorphen Glassubstrat vergrößert werden.

Als Substrate für die CoSi_2 -Schichten wurden sowohl Corning-Glas als auch kristalline Siliziumwafer verwendet. Die Corning-Glas-Substrate wurden zuerst mit einer etwa 5 nm dicken Haftschrift aus amorphem a-Si:H mit Hilfe von PECVD beschichtet. Die beschichteten Substrate wurden anschließend in eine MBE-Anlage (MTD-600, DCA Instruments) eingeschleust, da hier die apparativen Voraussetzungen für eine erforderliche Koverdampfung von Silizium und Kobalt gegeben sind. Eine detaillierte Beschreibung dieser Anlage ist in [32] ausgeführt. Dort wurden bei Raumtemperatur 150 nm dicke amorphe Schichten aus Kobalt und Silizium im stöchiometrischen Verhältnis Co:Si von 1:2 aufgedampft.

Da die Probenhalter der MBE-Anlage für 4-Zoll-Wafer ausgelegt sind, wurde ein Edelstahladapter konstruiert, welcher das Einschleusen von 17 Substraten einer Größe von je 15 mm x 15 mm erlaubt. Die ursprünglich 100 mm x 25 mm großen Substrate wurden auf diese Größe geschnitten und können mit Hilfe von Glasadaptern auch wieder in die PECVD-Anlage eingeschleust werden.

Anschließend wurden die Proben im Rohrofen getempert. Während einer zweistündigen Temperaturrampe erfolgte eine Erhitzung auf eine Temperatur von 550°C, die 10 h gehalten wurde. Bei dieser Temperatur findet eine Phasenumwandlung zu CoSi_2 statt, wobei die thermische Belastbarkeit von Corning-Glas nicht überschritten wird. Die getemperten Proben wurden 60 s in AF91, einer gebräuchlichen Flußsäure-Ätzlösung, gereinigt, bevor sie erneut in die PECVD-Anlage eingeschleust wurden. Ohne die anfangs aufgetragenen Haftsichten lösten sich die in der MBE-Anlage aufgedampften Schichten während der chemischen Reinigung teilweise ab. Nach fünfzehnminütigem Wasserstoffätzen in der PECVD-Anlage zur weiteren Oberflächenreinigung wurden auf die Proben mikrokristalline oder amorphe Siliziumschichten einer Dicke zwischen 100 und 800 nm deponiert. Mit den amorphen Siliziumschichten wurden anschließend Kristallisierungsversuche mit dem Nd-YAG-Laser oder im Rohrofen durchgeführt.

Statt Corning-Glas wurden auch kristalline (100)-Siliziumwafer als Substrate verwendet. Die Proben sind einfacher herzustellen und können leichter für TEM-Untersuchungen präpariert werden. Ferner können die Siliziumsubstrate in der MBE-Anlage beheizt werden. Ein Beheizen der Glassubstrate ist wegen der Kontamination der Anlage durch Beimischungen im Glas oder durch den erhitzten Edelstahladapter nicht möglich. Die Kobalt-Silizium-Schichten auf kristallinen (100)-Siliziumwafern wurden direkt in der MBE-Anlage aufgedampft. Sowohl das Aufbringen der Haftsicht als auch die Probenadapter waren überflüssig. Auf den Siliziumwafern wurde teilweise die natürliche Oxidschicht belassen, um ein amorphes Substrat anzubieten und damit die gleichen Bedingungen wie auf Corning-Glas zu erzeugen. Die Reinigung, Temperung und die Deposition der Siliziumschichten in der PECVD-Anlage erfolgten analog zu den Schichten auf Corning-Glas-Substraten.

8 Ergebnisse

8.1 Kristallisierung

8.1.1 Probenvorbehandlung

Die für die Laserkristallisierung hergestellten amorphen Siliziumschichten mußten vorbehandelt werden, um eine Ablation während der Bestrahlung zu verhindern. Der Einfluß der vorhergehenden Temperung (vgl. auch Kap. 7.2.1) auf das Verhalten der Schichten während der Laserbestrahlung wird in diesem Kapitel erläutert.

8.1.1e Ergebnisse

Die zu kristallisierenden a-Si-Schichten auf Corning-Glas oder Quarz wurden durch PECVD hergestellt. Die Herstellungsparameter wurden so gewählt, daß die amorphen Schichten möglichst kompakt sind. Der Wasserstoffgehalt beträgt etwa 7-8 %. Durch einen anschließenden Tempersschritt bei 500°C wurde der Wasserstoffgehalt in den Schichten auf unter 1 % reduziert (s. Kap. 7.2.1). Dieser Wert wurde mit Hilfe von Wasserstoff-Effusion bestimmt.

Es wurden amorphe Siliziumschichten mit Laserpulsen bestrahlt, deren Wasserstoffgehalt 7-8 % bzw. durch die Temperung weniger als 1 % betrug. Die Laserpulse einer Wellenlänge von 1064 nm wurden an einer Streuscheibe gestreut, um durch Interferenzeffekte ein inhomogenes Strahlprofil zu erzeugen. So kann der Einfluß verschiedener Laserenergien an einer Probe untersucht werden. Die Durchlicht-Mikroskopaufnahme in Abb. 8.1a zeigt eine 720 nm dicke Schicht, die mit einem solchen Strahlprofil einer durchschnittlichen Energie von 130 mJ pro Puls und cm^2 bearbeitet wurde. Der Wasserstoffgehalt dieser Schicht liegt auf Grund des oben beschriebenen Temperschlittes bei weniger als 1 %. Die rötlichen Bereiche bestehen aus a-Si, die gelb-orangen aus $\mu\text{c-Si}$. Die Verfärbung des Materials wird durch das unterschiedliche Absorptionsverhalten der beiden Phasen im Bereich des sichtbaren Lichtes verursacht (vgl. Kap. 2 und Kap. 3.2). In den gelben Bereichen lag die Laserenergie oberhalb der Kristallisationsschwelle. Die Schicht ist auch in den kristallisierten Bereichen geschlossen und zeigt keine Löcher.

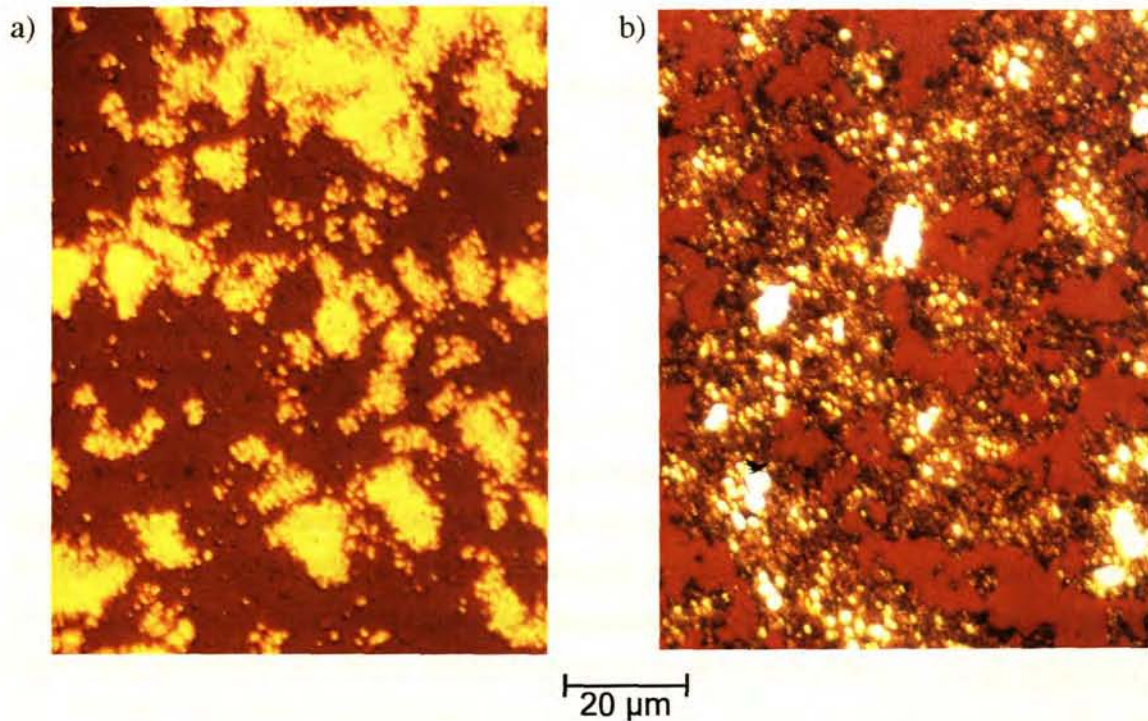


Abb. 8.1: Durchlicht-Mikroskopaufnahme einer 720 nm dicken *a*-Si Schicht, die mit 200 Laserpulsen bestrahlt wurde ($\lambda=1064$ nm, 20 Hz, $E=130$ mJ). a) mit einem Wasserstoffgehalt von unter 1 %, b) mit etwa 7-8 % Wasserstoffgehalt.

Im Gegensatz dazu ist in Abb. 8.1b eine Schicht zu sehen, die nicht getempert wurde und deren Wasserstoffgehalt somit bei 7-8 % lag. Unter gleichen Bestrahlungsbedingungen zeigt diese Schicht so gut wie keine kristallisierten (gelben) Bereiche. Das Material ist entweder im Bereich niedriger Energiedichten amorph geblieben oder aber im Bereich hoher Energiedichten abladiert worden. Allenfalls an den Rändern der abladierten Zonen lässt sich eine kristalline Phase vermuten.

Die Oberflächenmorphologie der beiden Filme aus Abb. 8.1a und b wird anhand der SEM-Aufnahmen (SEM: Scanning Electron Microscopy, Rasterelektronenmikroskopie), Abb. 8.2a und b, deutlich. Die rauhen Bereiche zeigen jeweils einen Schichtabschnitt, der hoher Laserenergie ausgesetzt worden ist, während die Bereiche niedrigerer Energie aus amorphem Silizium glatt sind. Die Schicht mit geringerem Wasserstoffgehalt (Abb. 8.2a) zeigt in den kristallinen Zonen eine Oberflächenrauigkeit, die teilweise in der Größenordnung der Schichtdicke liegt. Die Strukturen an der Oberfläche besitzen eine laterale Ausdehnung von ca. einem halben Mikrometer und sind in der Durchlicht-Mikroskopaufnahme, Abb. 8.1a, als dunkle Modulationen in den orangen Flecken zu erkennen. Die Schicht ist jedoch in allen Bereichen geschlossen.

Im Gegensatz dazu sind die Zonen hoher Laserenergie auf dem Film mit 7-8 % Wasserstoffgehalt in Abb. 8.2b von Löchern durchsetzt und zeigen zerklüftete Strukturen von aufgetürmtem Material. Die Vergrößerung von Abb. 8.2b ist geringer als diejenige von Abb. 8.2a. Die Strukturen besitzen eine Größe von 1 bis 1.5 μm und scheinen aus hochgeschleuderten Teilen der ursprünglichen Schicht zu bestehen. Viele Materialstücke hängen noch am Rand der Löcher, aus denen sie zu stammen scheinen. Andere sind vermutlich in einer gewissen Entfernung von den Löchern auf der Schichtoberfläche haften geblieben.

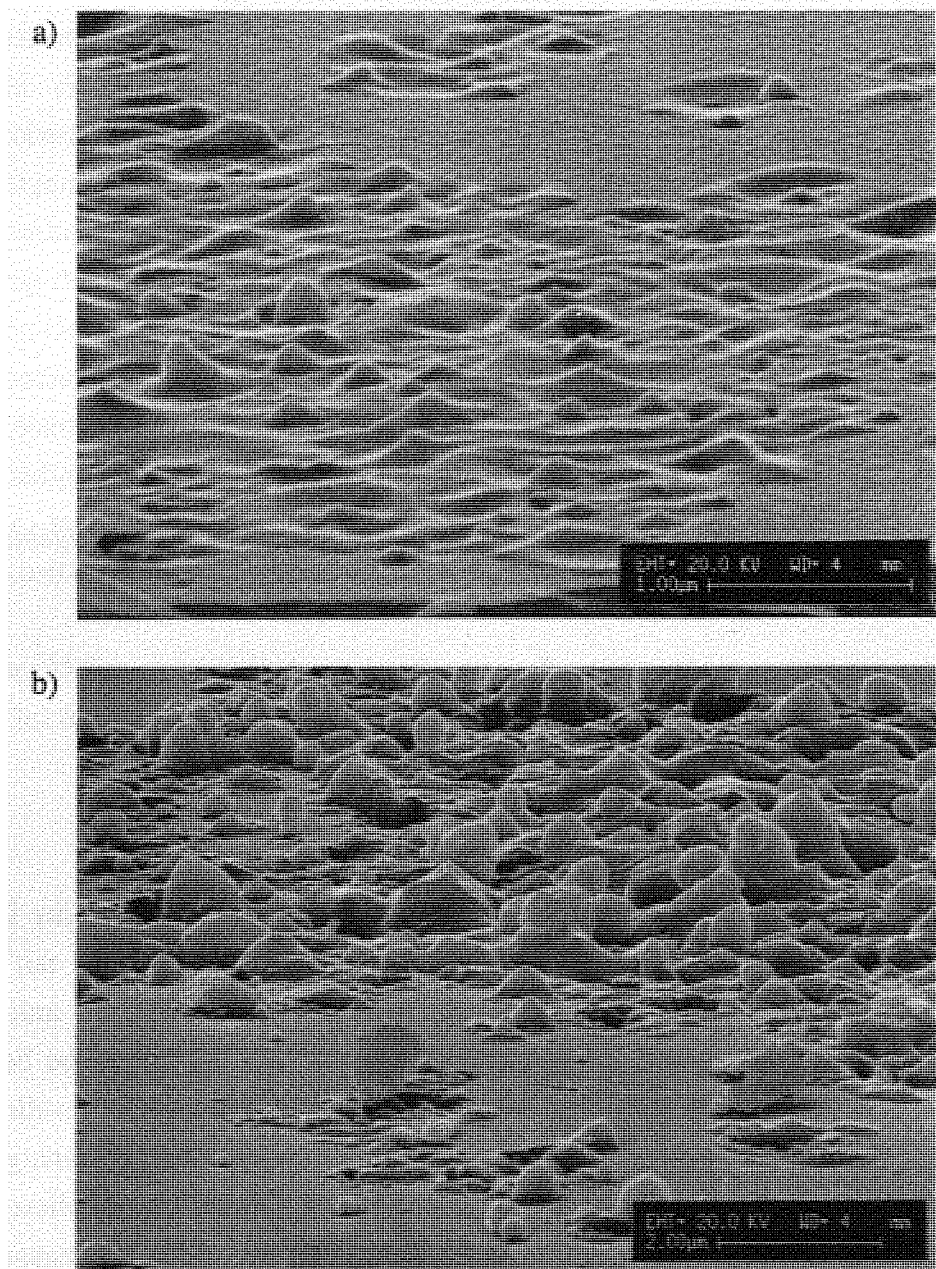


Abb. 8.2: SEM-Aufnahmen der Schichten aus a) Abb. 8.1a, b) Abb. 8.1b.

Drei bis vier vergrößerte in amorpher Matrix eingebettete Löcher in der Schicht mit 7-8 % Wasserstoffgehalt sind in der SEM-Aufnahme, Abb. 8.3, zu erkennen. Die Größe der Löcher liegt mit 600-700 nm im Bereich der Schichtdicke. Im Vordergrund ist die Bruchkante der Schicht, darunter die des Corning-Glas-Substrats zu erkennen. Die Löcher reichen bis auf das Glassubstrat, das im Bereich der Ablation unbeschädigt geblieben ist.

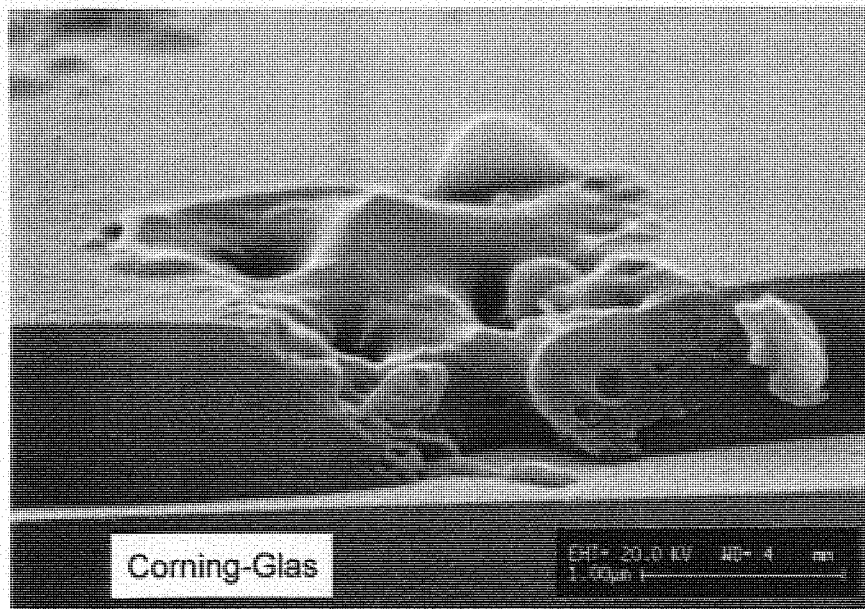


Abb. 8.3: Löcher in amorpher Matrix der Schicht mit 7-8 % Wasserstoffgehalt aus Abb. 8.1b und 8.2b.

8.1.1d Diskussion

Mit Hilfe der durch eine Streuscheibe verursachten Interferenzmuster, läßt sich der Einfluß eines großen Energiebereichs an einer einzigen Probe untersuchen. Die Schicht mit einem Wasserstoffgehalt von unter 1 % in Abb. 8.1a besteht nach der Bestrahlung aus amorphem und mikrokristallinem Silizium ohne Löcher. Die Laserenergie, mit der die Probe bestrahlt wurde, reicht von Werten unterhalb bis oberhalb der Kristallisationsschwelle. Die Ablationsschwelle wurde nicht überschritten. Im Gegensatz dazu reichte die Laserenergie aus, um die wasserstoffreichere Schicht in Abb. 8.1b an mehreren Stellen zu abladiere. Die Ablationsschwelle der Schicht in Abb. 8.1a wurde folglich durch die vorangegangene Austempering des Wasserstoffs heraufgesetzt. Um die Schichten überhaupt kristallisieren zu können, ist eine Reduzierung des Wasserstoffanteils z. B. durch Tempem notwendig. Ein

Austreiben des Wasserstoffs ist auch durch vorherige Laserbestrahlung bei niedrigeren Energien möglich [56].

Eine genaue Betrachtung der Löcher in Abb. 8.3 läßt vermuten, daß Material in einer Art Eruption von der Substratgrenzfläche der Schicht bis an die Oberfläche geschleudert worden ist. Dieses herausgeschleuderte Material bildet die rauhen Strukturen im Bereich der abladierten Zonen hoher Laserenergie. Diese Beobachtung läßt sich mit der sehr geringen Löslichkeit von Wasserstoff in kristallinem Silizium interpretieren. Diese steigt mit der Temperatur an und beträgt bei 1200°C unter Atmosphärendruck $11.2 \cdot 10^{14} \text{ Mol/cm}^{-3}$ [57], also nur ca. 0.02 ppm. Wenn das Material bei genügend hoher Laserenergie aufgeschmolzen wird, kann spätestens beim Abkühlen und der Kristallisation der Wasserstoffanteil von 7-8 % nicht mehr in der Schicht gehalten werden. Ein Ausdiffundieren erfolgt zum einen zur Schichtoberfläche und zum anderen zur Substratgrenzfläche. Dort führt die Akkumulation von gasförmigem Wasserstoff zu einer Blasenbildung mit lateralen Blasendurchmessern in der Größenordnung der Schichtdicke [58]. Bei zu hohem Wasserstoffgehalt der Schicht wird die Spannung der Schicht durch die Blasen zu groß. Dies führt zu einem Aufplatzen und einem eruptiven Herausschleudern von Silizium an die Schichtoberfläche. Die Bildung der Blasen an der Substratgrenzfläche erklärt auch, warum sich die beobachteten Löcher immer von der Schichtoberfläche bis zum Substrat erstrecken, das beim Abplatzen des Siliziums unbeschädigt bleibt. Wird eine wasserstoffreiche a-Si-Schicht mit UV-Laserpulsen bestrahlt, die nur zu einer Kristallisierung der Schichtoberfläche führen, so sind sphärische Wasserstoffvoids am Übergang zum amorphen Material in der Schicht zu beobachten [59].

Die Oberflächenrauigkeit der kristallisierten Bereiche der wasserstoffarmen Schicht (vgl. Abb. 8.2a) wird in Kap. 8.1.2 diskutiert.

8.1.2 Homogene Kristallisierung

8.1.2.1 Strukturelle Untersuchungen bei 1064 nm Anregungswellenlänge

Die Laserkristallisierung bei Wellenlängen im nahen IR ist wegen der zu erwartenden selektiven Kristallisierung auf Grund des erhöhten Absorptionskoeffizienten von $\mu\text{c-Si:H}$ gegenüber a-Si:H von besonderem Interesse (vgl. Kap 1 und 3.2). Auch der niedrige Absorptionskoeffizient beider Phasen im nahen IR gegenüber sichtbarem Licht soll ausgenutzt werden, um im Hinblick auf photovoltaische Anwendungen dickere Schichten in einem Schritt kristallisieren zu können (s. Kap. 1). Daher wurden der Laserkristallisierung bei 1064 nm detaillierte Untersuchungen gewidmet.

8.1.2.1e Ergebnisse

Raman-Spektren der laserkristallisierten Schichten zeigen eine sehr schmale Linienbreite der TO-Mode nahe 520 cm^{-1} (welche als qualitatives Maß für Kristallitgröße und Kristallqualität gewertet werden kann, vgl. Kap. 8.1.2.1d). Abb. 8.4 zeigt einen Vergleich des Raman-Spektrums einer laserkristallisierten mikrokristallinen Schicht mit dem Spektrum von PECVD-gewachsenem und monokristallinem Material. Die Linienbreite der laserkristallisierten Schicht von 4.6 cm^{-1} ist schmal im Vergleich zu PECVD-gewachsenem $\mu\text{c-Si:H}$ und nahe der Linienbreite monokristallinen Materials von 3.5 cm^{-1} [60]. Die TO-Mode ist zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben. Eine Linie bei 480 cm^{-1} , welche der amorphen Phase zugeschrieben werden kann, (vgl. Kap. 6.1) ist nicht zu beobachten. Die Linie bei 495 cm^{-1} im Spektrum der PECVD-Schicht, die vermutlich auf Zwillingsgrenzen und Stapelfehler zurückzuführen ist [61], ist in den Raman-Spektren der laserkristallisierten Schichten nicht oder nur sehr schwach ausgeprägt. Dies wird anhand der zehnfachen Überhöhung der Spektren in diesem Wellenlängenbereich deutlich.

TEM-Querschnittsaufnahmen von Filmen, die bei einer Laserwellenlänge von 1064 nm kristallisiert wurden, zeigen Kristallite von mehreren hundert nm Ausdehnung wie in Abb. 8.5a. Die Kristallite besitzen definierte Korngrenzen und erstrecken sich von der Substratgrenze bis zur Schichtoberfläche. Die zugehörigen Dunkelfeldaufnahmen (s. Abb. 8.5b) und Beugungsbilder (s. Abb. 8.5c) belegen, daß die Kristallite eine einzige zusammenhängende Orientierung aufweisen.

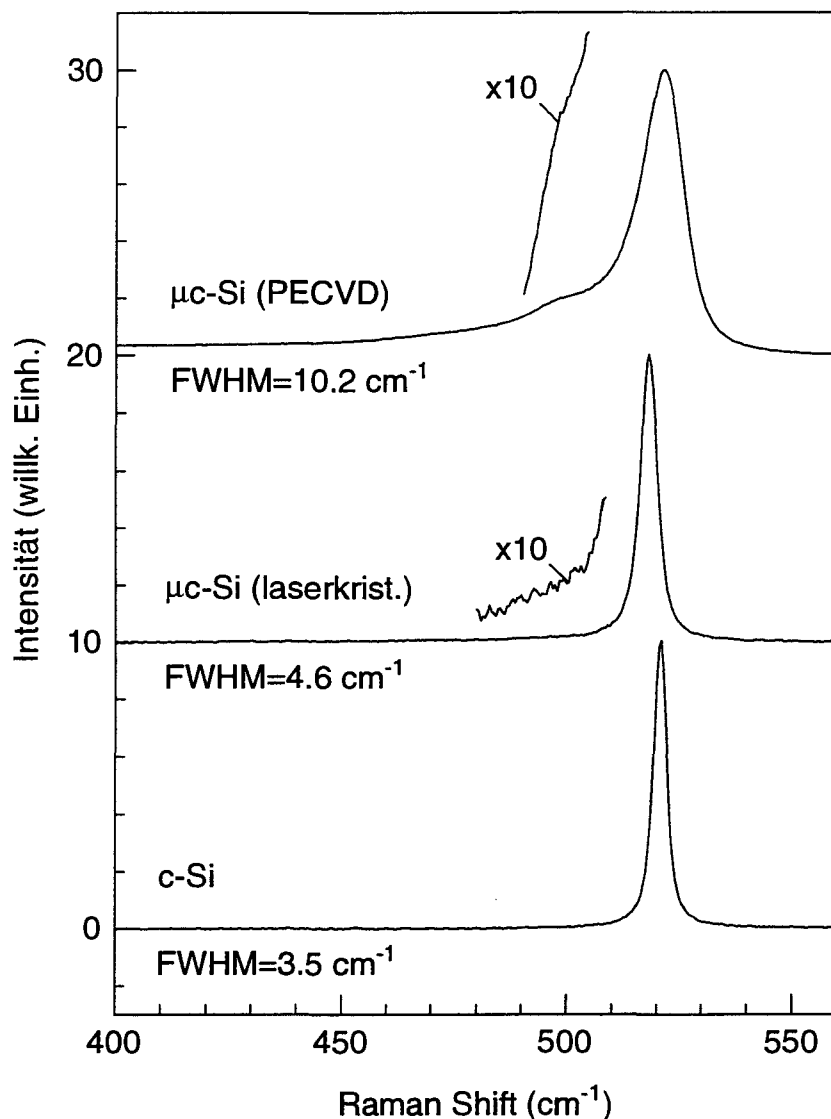
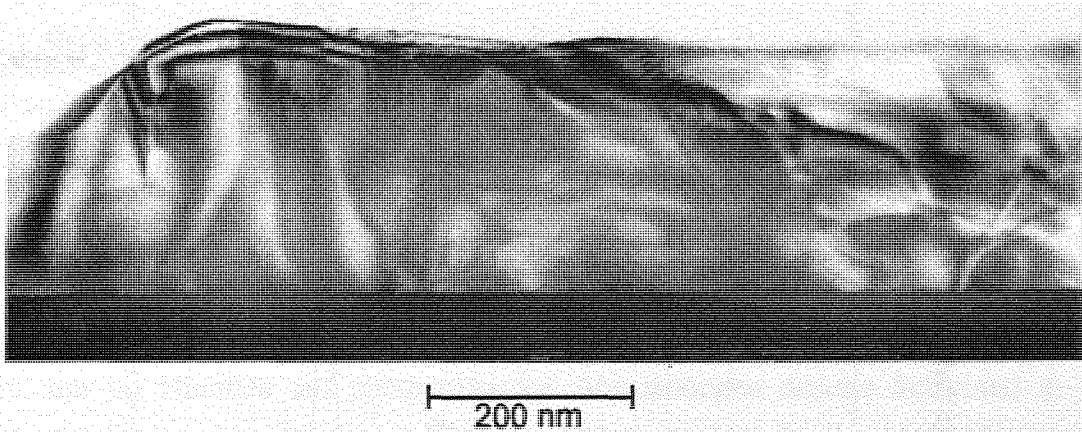


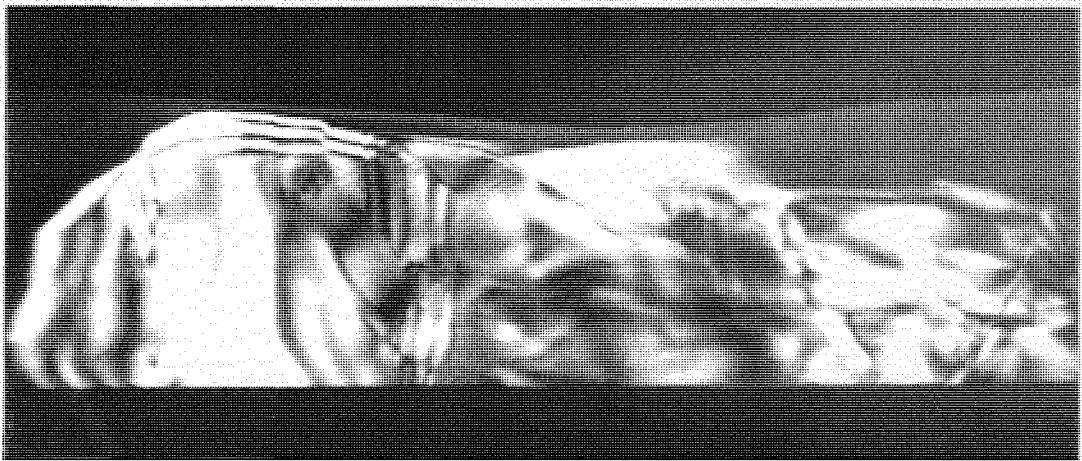
Abb. 8.4: Raman-Spektren von $\mu\text{c-Si:H}$ (PECVD-gewachsen), einer laserkristallisierten Schicht ($\lambda=1064\text{ nm}$, 200 Pulse, 20 Hz, $195\text{ mJ}/(\text{Puls} \cdot \text{cm}^2)$, $d=415\text{ nm}$) und einkristallinem Silizium.

Die Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften von der Energie bei 1064 nm Anregungswellenlänge wurde an zwei Serien von Proben mit einer Dicke von 415 bzw. 466 nm untersucht. Abb. 8.6 zeigt die Linienbreite der TO-Mode für diese zwei Serien in Abhängigkeit von der Laserenergie. Die angegebenen Energien beziehen sich jeweils auf einen Puls und eine Fläche von einem Quadratzentimeter. Die Balken an den Meßwerten der 415 nm-Serie zeigen die Variation der Linienbreite an fünf verschiedenen Stellen der jeweils etwa 2 cm^2 großen Proben um den aufgetragenen Mittelwert. Die Proben der 466 nm-Serie besaßen eine kleinere Fläche, so daß nur eine Messung sinnvoll erschien. Der Meßfehler kann zu etwa 0.1 cm^{-1} abgeschätzt werden. Eine schmale Linienbreite weist auf große Körner und eine hohe Kristallqualität hin.

a)



b)



c)

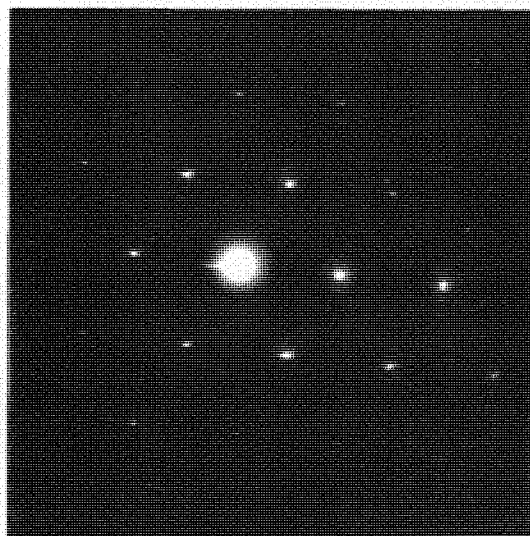


Abb. 8.5: a) TEM-Hellfeldaufnahme eines großen Kristallits in einer laserkristallisierten Schicht auf Corning-Glas (1064 nm, 200 Pulse, 20 Hz, 465 mJ/(Puls · cm²), d=466 nm), b) Dunkelfeldaufnahme, c) Beugungsbild

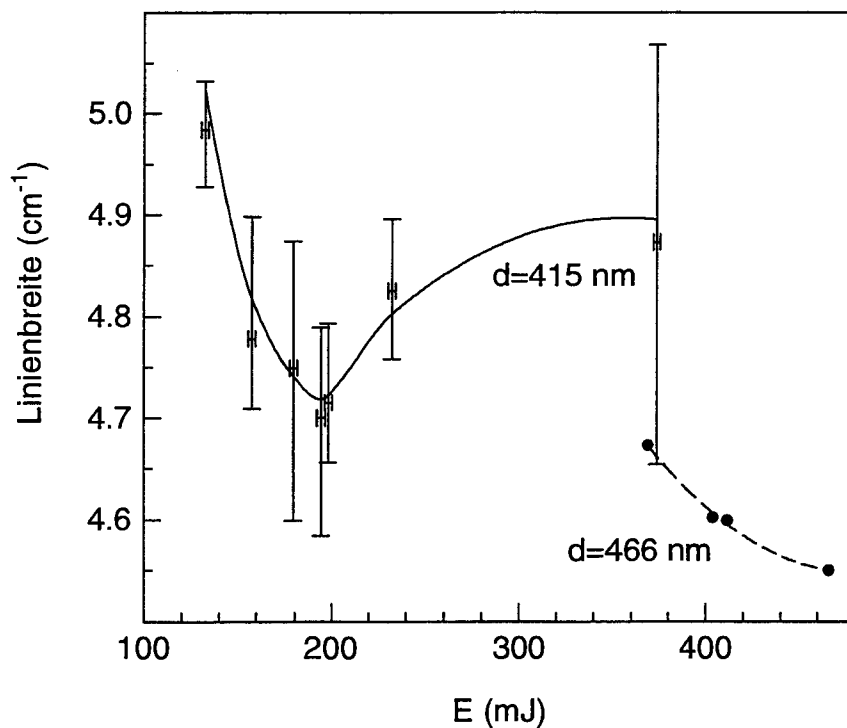


Abb. 8.6: Linienbreite der TO-Mode in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie für zwei Probenreihen mit 415 bzw. 466 nm Schichtdicke ($\lambda=1064$ nm, 200 Pulse, 20 Hz). Die Kurven deuten den Trend an.

Die dargestellten Energieintervalle reichen jeweils von der Kristallisationsschwelle (130 bzw. 370 mJ) bis zum Einsetzen der Ablation bei 370 bzw. 470 mJ. Das Energiefenster der 466 nm-Serie ist schmaler und liegt bei etwa zweifach höheren Energien. Die Linienbreiten dieser Schichten sind insgesamt etwas niedriger. Besonders bei Energien leicht oberhalb der Kristallisationsschwelle zeigt sich für beide Serien eine deutliche Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Energie. Die Abhängigkeit der Linienbreite von der Energie wird mit zunehmender Laserenergie schwächer. Bei der 415 nm-Serie deutet sich sogar eine Verbreiterung für Energien oberhalb von 200 mJ an.

Eine Verschiebung der TO-Mode zu höheren Wellenzahlen etwa proportional zur Laserenergie ist in Abb. 8.7 erkennbar. Die Balken gelten analog zu Abb. 8.6. Der relative Meßfehler beträgt etwa 0.2 cm^{-1} . Absolut kann der Fehler jedoch bis zu 0.5 cm^{-1} betragen. Der angedeutete Trend setzt sich bei der 466 nm-Serie fort, deren Schichten mit höheren Energien kristallisiert wurden. Die Raman-Linien sind bei höheren Wellenzahlen zu beobachten als diejenigen der 415 nm-Serie.

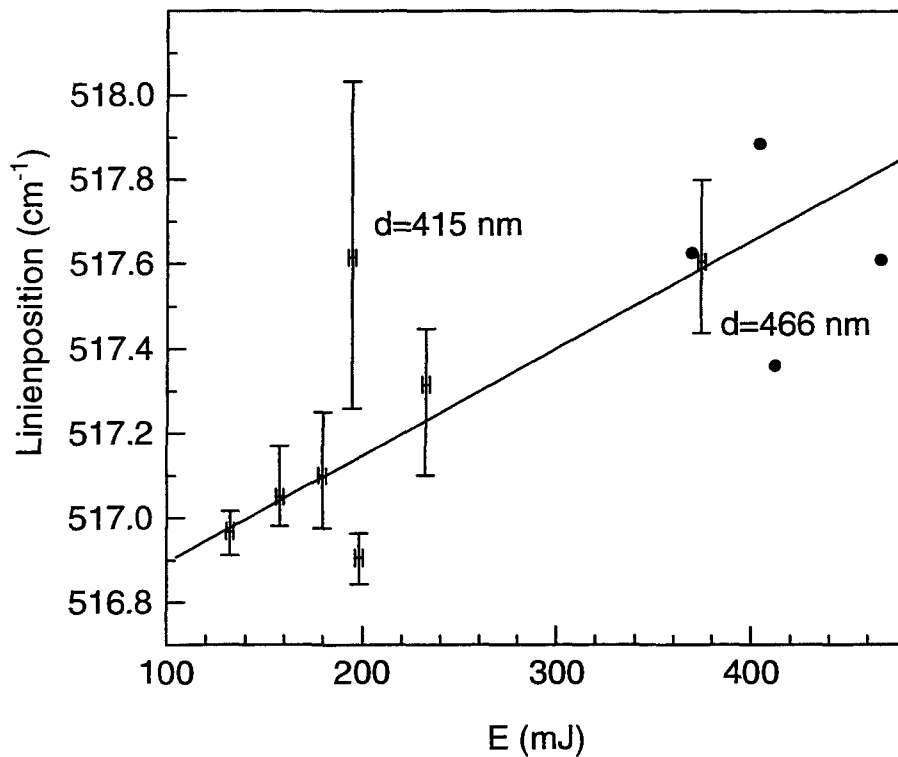


Abb. 8.7: Lage der TO-Mode in Abhängigkeit der Laserpulsenergie für zwei Probenserien mit 415 bzw. 466 nm Schichtdicke ($\lambda=1064$ nm, 200 Pulse, 20 Hz). Die Gerade deutet den Trend an.

Um einen genaueren Zusammenhang zwischen den Korngrößen und der Laserenergie herzustellen und um Angaben über eine eventuelle Vorzugsorientierung der Kristallite zu erhalten, wurden XRD-Messungen in streifendem Einfall durchgeführt (vgl. Kap. 6.2). Abb. 8.8 zeigt das XRD-Diffraktogramm einer Probe der Serie der 415 nm dicken Schichten mit den Beugungsreflexen verschiedener Netzebenen.

Die Peakpositionen verschoben sich mit wachsender Laserenergie ähnlich wie die Linienpositionen in den Raman-Spektren in Abb. 8.7. Dies deutet auf eine Verringerung der Atomabstände mit steigender Energie hin (s. Diskussion). Das Verhältnis der Peakintensitäten gibt Aufschluß über eine Vorzugsorientierung der Kristallite. In Abb. 8.9 ist für die 415 nm-Serie das Verhältnis der $\{111\}$ -, $\{220\}$ - und $\{311\}$ -Peakintensitäten gegen die $\{111\}$ -Peakintensität aufgetragen. Die gestrichelten Linien geben die theoretischen Intensitätsverhältnisse für Kristallite ohne eine Vorzugsorientierung an. Die Abweichungen der Meßwerte von diesen theoretischen Werten sind für alle untersuchten Laserenergien vernachlässigbar.

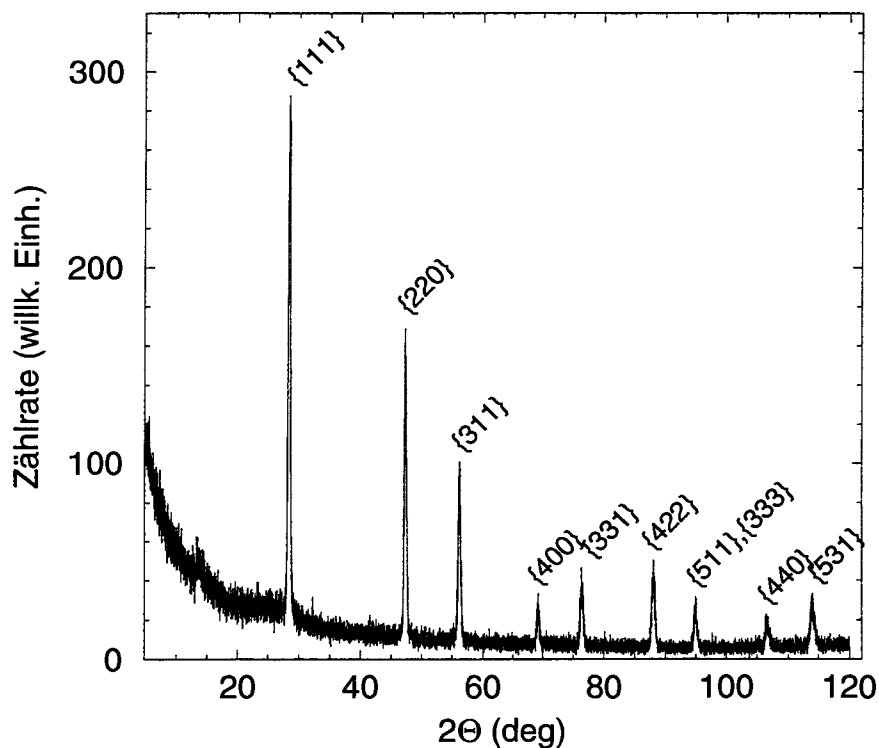


Abb. 8.8: XRD-Diffraktogramm einer Probe der Energieserie mit 415 nm Schichtdicke (vgl. Abb. 8.6). Die Beschriftungen der Peaks kennzeichnen die Beugung an den verschiedenen Netzebenen.

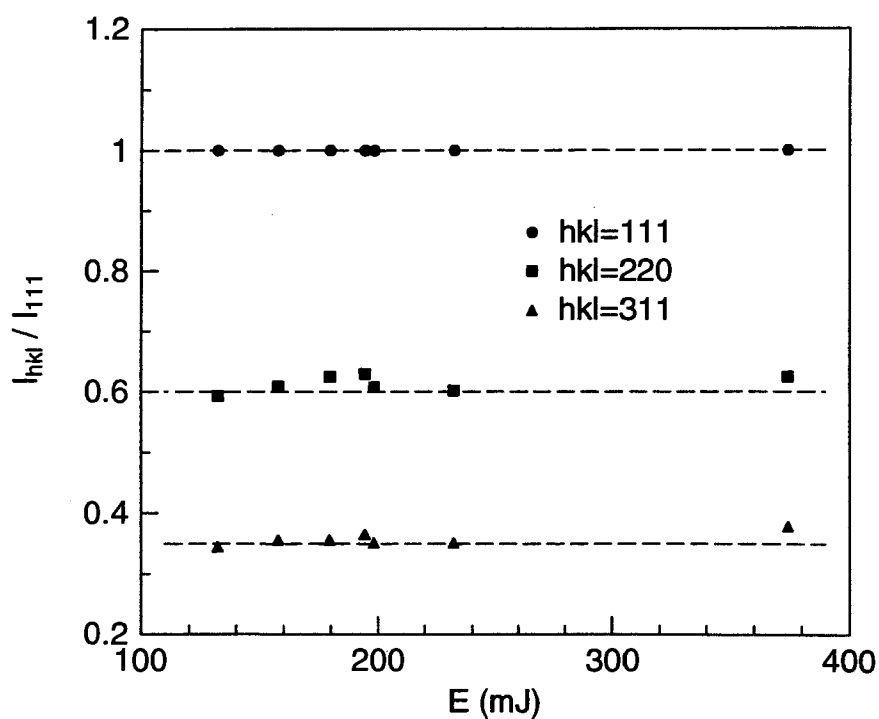


Abb. 8.9: Verhältnis der integrierten Peakintensitäten zur $\{111\}$ -Peakintensität für die Energieserie mit 415 nm Schichtdicke (vgl. Abb. 8.6).

Abb. 8.10 zeigt die Peakbreiten der $\{111\}$ -, $\{220\}$ - und $\{311\}$ -Reflexe in Abhängigkeit von der Laserenergie. Der geschätzte Meßfehler liegt bei 0.01 deg. Die horizontalen Linien geben die jeweilige Linienbreite einer Standard-Pulverprobe vom Typ NIST SRM640a an. Alle Peakbreiten, die unter der zugehörigen horizontalen Linie liegen, zeigen eine durchschnittliche Korngröße oberhalb von 200 nm an. Bis zu dieser Größe war eine Quantifizierung möglich. Vermutlich liegen die Kristallitgrößen jedoch wie bei der Standard-Pulverprobe bei ca. 1 μm . Die Abhängigkeit der Peakbreiten von der Energie ist derjenigen der TO-Mode aus den Raman-Messungen in Abb. 8.6 ähnlich. Bei niedrigen Energien ist die Reduktion der Peakbreite mit wachsender Energie besonders stark, während im oberen Bereich des Energiefensters nur eine marginale Energieabhängigkeit zu beobachten ist.

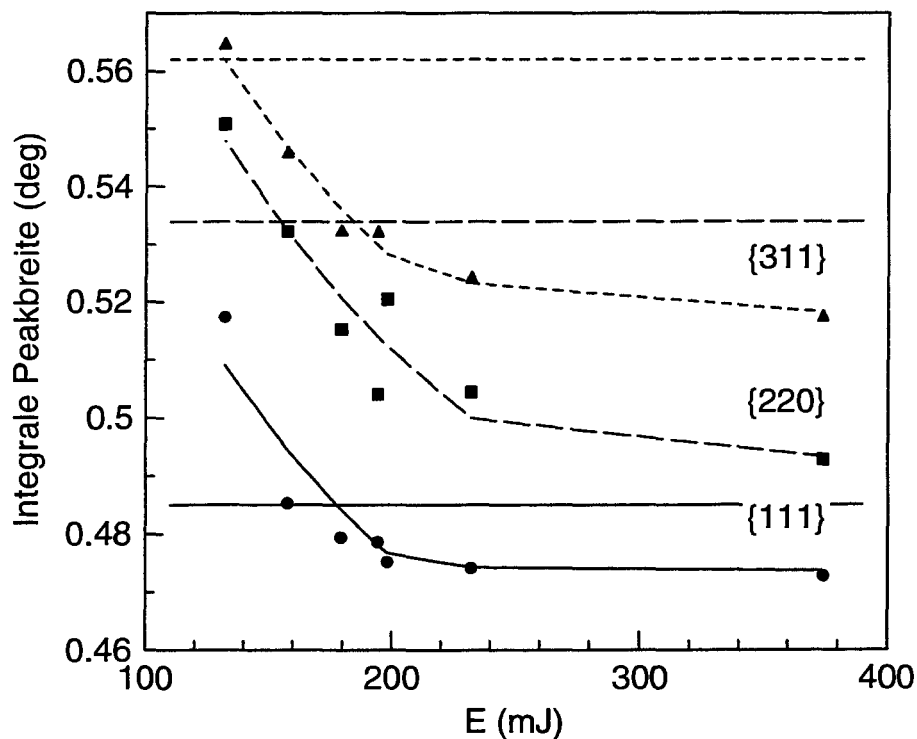


Abb. 8.10: Integrale Peakbreite der $\{111\}$ -, $\{220\}$ - und $\{311\}$ -Reflexionen für die Energieserie mit 415 nm Schichtdicke (vgl. Abb. 8.6). Die Kurven zeigen den Trend bei der Abhängigkeit der Peakbreite von der Energie an.

Mit zunehmender Energie ist gleichzeitig eine Veränderung der Oberflächenmorphologie der Schichten zu beobachten. Abb. 8.11 zeigt eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit wachsender Energie exemplarisch für die Schichten der 415 nm-Serie. Die dunklen Strukturen in den Durchlicht-Mikroskopaufnahmen werden von einer Modulation der Schichtdicke verursacht.

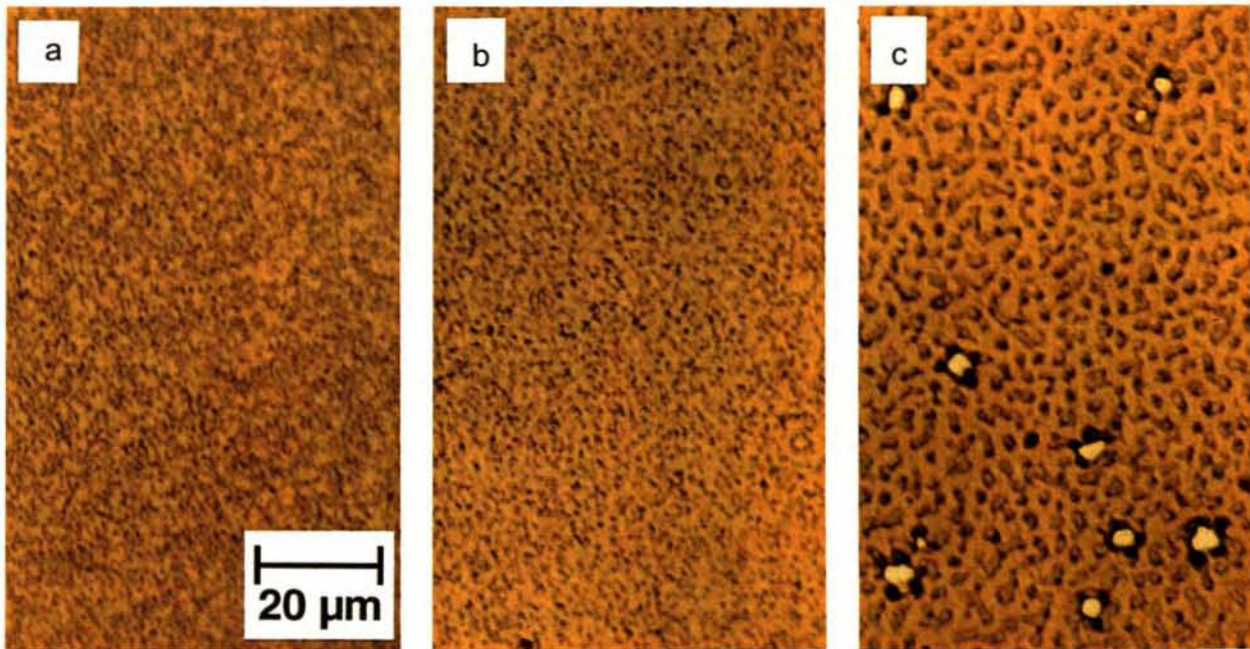


Abb. 8.11: Durchlicht-Mikroskopaufnahmen von Schichten der 415 nm-Serie bei Laserenergien von a) 130 mJ, b) 195 mJ und c) 375 mJ

Die typische Modulationslänge nimmt mit steigender Energie zu. Im Energiebereich kurz unter der Ablationsschwelle bilden sich Löcher in der Schicht (vgl. Abb. 8.11c). Die SEM-Aufnahme in Abb. 8.12 zeigt ein typisches Loch der in Abb. 8.11c dargestellten Schicht mit einem Durchmesser von 2-3 µm.

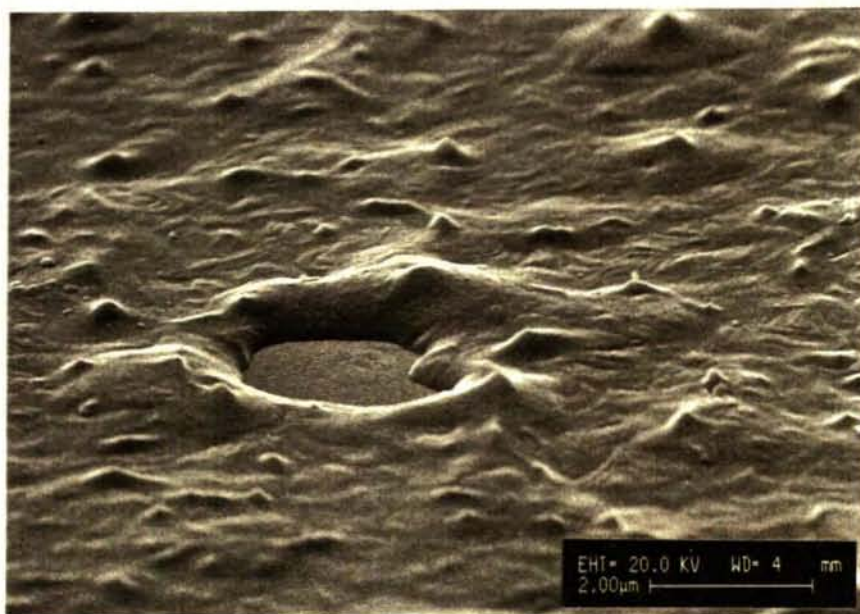


Abb. 8.12: SEM-Aufnahme der Schicht aus Abb. 8.11c

Deutlich ist die Korrelation der dunklen Strukturen in Abb. 8.11c mit der Modulation der Oberfläche in Abb. 8.12 zu erkennen. Unter Berücksichtigung der strukturellen und morphologischen Eigenschaften läßt sich für jede der beiden Schichtdicken eine optimale Laserenergie bestimmen. Für 415 nm dicke Schichten liegt diese bei 200, für 466 nm Schichtdicke bei 400 mJ.

Der starke Einfluß der Schichtdicke auf die optimale Laserenergie bei 1064 nm bzw. auf das Energiefenster, in welchem eine Kristallisation überhaupt möglich ist (vgl. Abb. 8.6), wurde durch homogene Bestrahlung einer keilförmigen Schicht genauer untersucht. Abb. 8.13 zeigt eine solche keilförmige Schicht, die vom linken bis zum rechten Bildrand von etwa 120 bis 500 nm anwächst. Die gelben Streifen bestehen aus kristallisiertem, die dunklen aus amorphem Silizium. Die Schichtdicke wächst etwa linear bzw. in einer leicht linksgekrümmten Steigung an, wie die Schichtdickenmessung mittels Dektak (Abfahren der Probe mit einer empfindlichen Kontaktnadel) in Abb. 8.14 zeigt.

Das Substrat selbst ist ebenfalls leicht gekrümmt. Der in Abb. 8.13 dargestellte Bereich ist durch zwei Balken eingegrenzt. Die drei erhöhten Bereiche entsprechen den kristallisierten Streifen. Diese erhöhten Bereiche werden durch die Oberflächenrauigkeit der bei 1064 nm kristallisierten Bereiche verursacht, da die Apparatur die Modulation der Oberfläche nicht auflösen kann. Die Rauigkeit entspricht in diesem Fall etwa einem Drittel der ursprünglichen Schichtdicke.

Der Einfluß der Pulsfrequenz wurde ebenfalls an zwei Probenserien mit 415 bzw. 466 nm Schichtdicke untersucht. Die Laserenergien von 195 bzw. 410 mJ entsprechen etwa der jeweils optimalen Energie (s. o.). In Abb. 8.15 sind die Linienbreiten der TO-Moden aus Raman-Messungen für beide Serien gegen die Pulsfrequenz des Nd-YAG-Lasers aufgetragen. Die Balken und Fehlerabschätzungen gelten analog zu Abb. 8.6. Es läßt sich keine Abhängigkeit von der Pulsfrequenz erkennen. Für die 415 nm-Serie wurden XRD-Messungen in streifendem Einfall durchgeführt (s. Abb. 8.16). Die Proben der Serie mit 466 nm Dicke waren kleiner und hätten sehr lange Meßzeiten erfordert. Die integralen Peakbreiten der {111}-, {220}- und {311}-Reflexe sind gegen die Pulsfrequenz des Lasers aufgetragen. Der geschätzte Meßfehler liegt bei 0.01 deg. Eine Korrelation zwischen Pulsfrequenz und Peakbreite ist nicht zu beobachten. Bei optimaler Laserenergie zeigen die Schichten gleich gute strukturelle Eigenschaften.

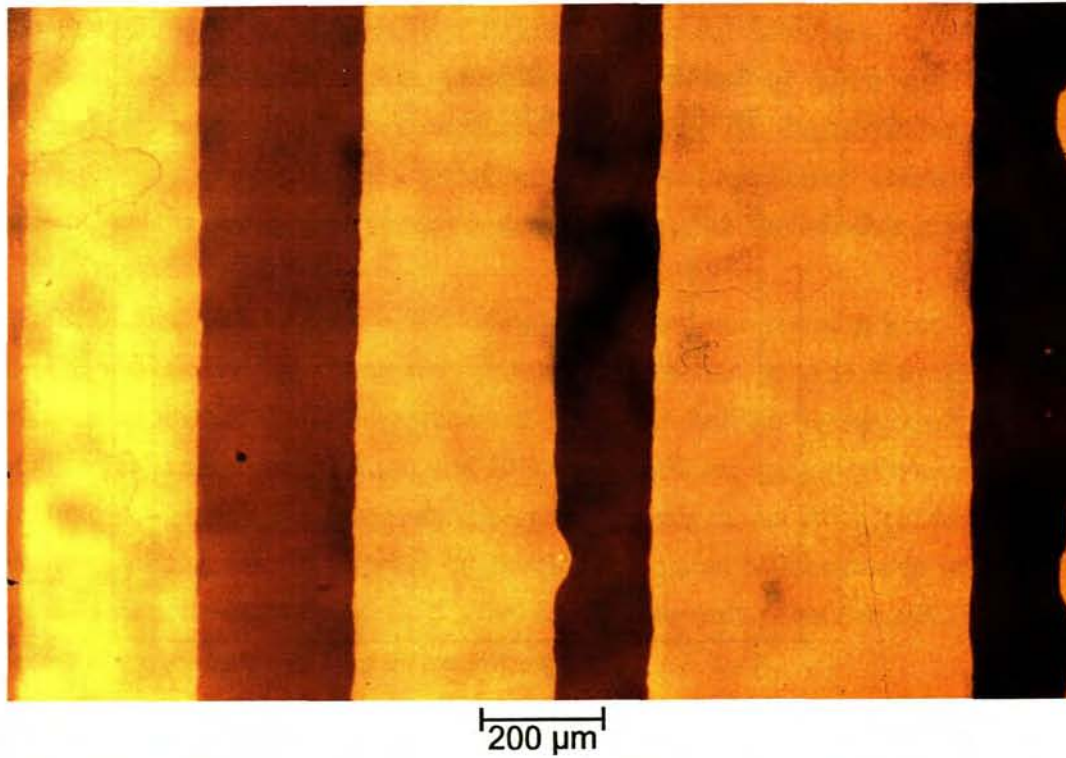


Abb. 8.13: Durchlicht-Mikroskopaufnahme einer keilförmigen Schicht, welche homogen mit Laserpulsen von 1064 nm Anregungswellenlänge bestrahlt wurde. Die Schichtdicke wächst von etwa 120 nm (linker Bildrand) bis 500 nm (rechter Bildrand).

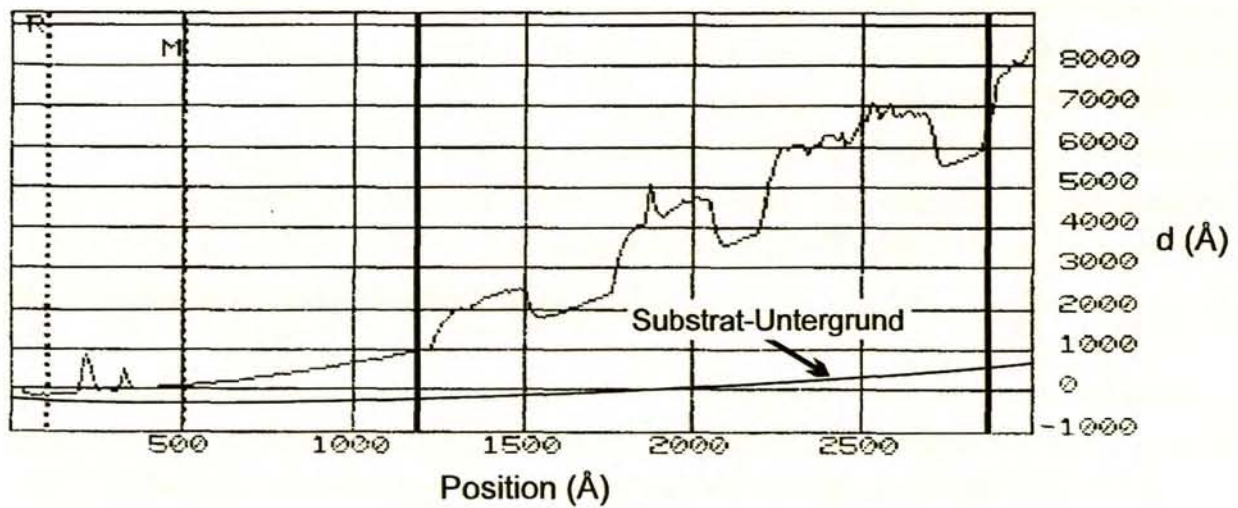


Abb. 8.14: Oberflächenprofil der in Abb. 8.13 dargestellten Schicht. Die Balken grenzen den Bereich aus Abb. 8.13 ein.

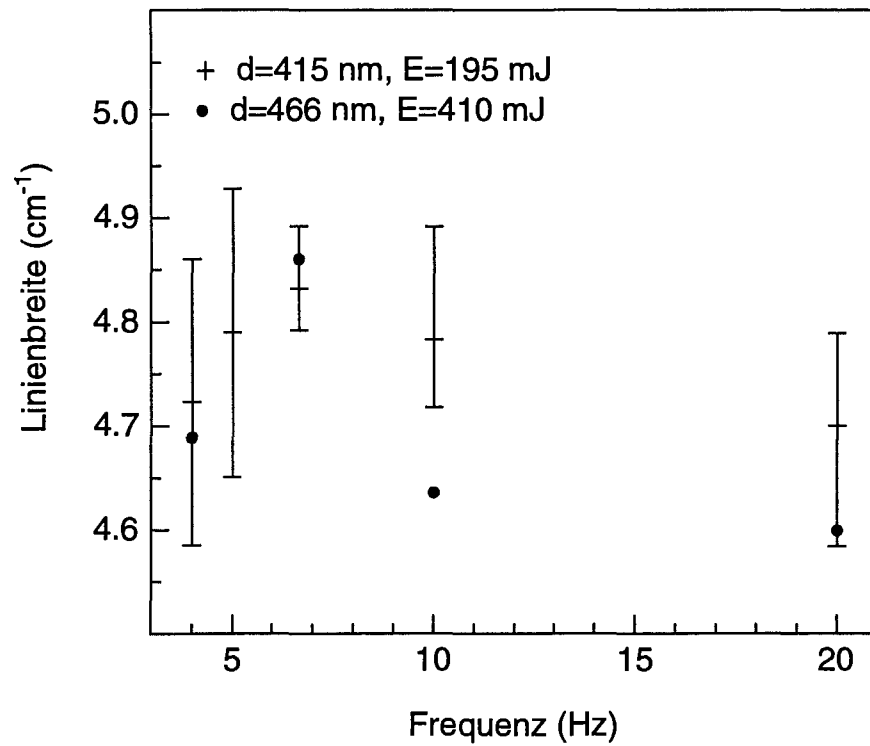


Abb. 8.15: Linienbreite der TO-Mode in Abhängigkeit der Pulsfrequenz für zwei Probenreihen mit 415 bzw. 466 nm Schichtdicke ($\lambda=1064$ nm, 200 Pulse).

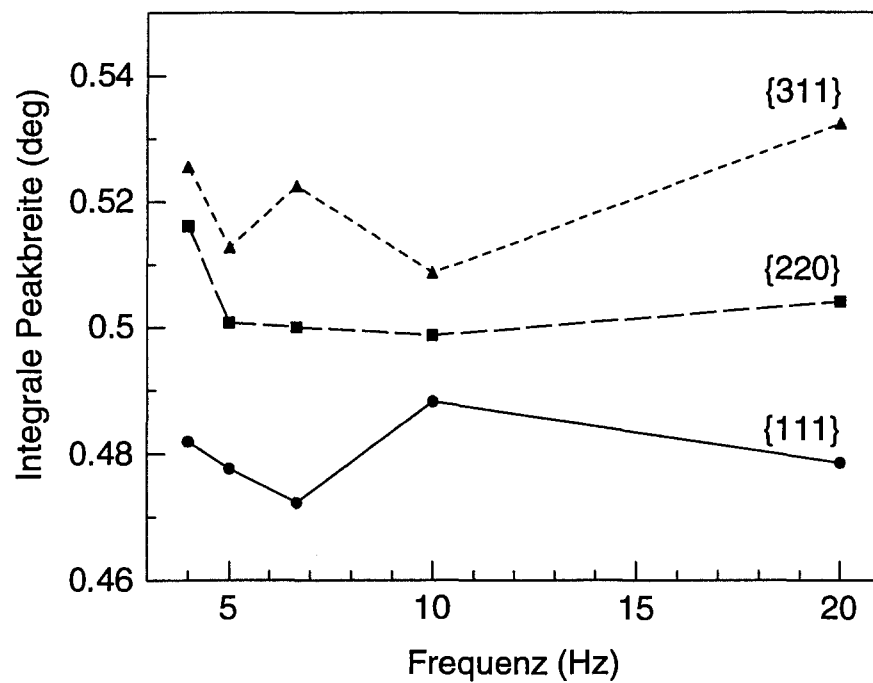


Abb. 8.16: Integrale Peakbreite der {111}-, {220}- und {311}-Reflexionen für die Frequenzserie mit 415 nm Schichtdicke (vgl. Abb. 8.15).

Um die Phasenübergänge während der Kristallisierung der Schichten verfolgen zu können, wurde die Oberflächenreflektivität während der Bestrahlung durch den Nd-YAG-Laser gemessen. Dazu wurde die Probenoberfläche gleichzeitig mit einem He-Ne-Laser bestrahlt. Die Messung der Intensität des reflektierten He-Ne-Laserlichtes erfolgte mittels einer Photodiode, welche durch einen Filter vor dem Licht des Nd-YAG-Lasers geschützt wurde.

In Abb. 8.17 sind zeitaufgelöste Reflexionsmessungen an einer 415 nm dicken Schicht dargestellt, wie sie in der ersten der beiden Energieserien in Abb. 8.6 verwendet wurde. Aufgetragen ist jeweils die Diodenspannung gegen die Zeit für verschiedene Laserenergien. Die Meßkurven wurden im Abstand von 20 bzw. 40 mV auf der y-Achse angeordnet, um die Entwicklung des Signals bei steigender Energie aufzuzeigen. An jeder Reflexionsmessung ist die Diodenspannung des DC-Signals im Bereich der ersten Mikrosekunde im Vergleich zur untersten Meßkurve angegeben. D. h., die Meßkurven mit negativen DC-Signalen wären entsprechend weiter unten auf der Skala angeordnet.

Die Probe wurde sukzessive mit je 200 Pulsen (Dauer jeweils 8 ns) der beschriebenen Energien von 50 bis 380 mJ bestrahlt. Die Pulsfrequenz betrug 20 Hz. Die 200 Reflexionssignale einer Energie wurden jeweils gemittelt, um das Signalrauschen zu minimieren. Die Zeitauflösung der Elektronik betrug etwa 50 ns.

Bis zu Energien von ca. 130 mJ nimmt das Signal während und unmittelbar nach den Laserpulsen stark ab und nähert sich anschließend asymptotisch wieder seinem Ausgangswert. Nach einigen Mikrosekunden entspricht das Reflexionssignal wieder annähernd demjenigen vor dem Puls. Bei Energien zwischen 130 und 170 mJ ändert sich das Reflexionsverhalten drastisch. Das Ausgangssignal zwischen den Pulsen sinkt. Dies wird im Schaubild durch das Absinken des DC-Signals im Vergleich zu untersten Meßkurve angezeigt. Zu Beginn der Laserpulse fällt das Reflexionssignal kurz ab, um dann steil über das Ausgangsniveau anzuwachsen. Anschließend sinkt es in einigen Mikrosekunden wieder annähernd auf sein Niveau unmittelbar vor den Laserpulsen ab.

Bei wachsender Laserenergie nimmt die Höhe und Dauer des durch die Pulse verursachten Signalanstiegs zu. Das kurzzeitige Absinken zu Beginn der Laserpulse ist nur noch andeutungsweise zu erkennen. Bei einer Energie von 345 mJ fällt das Gesamtsignal weiter ab. Oberhalb dieser Energie sinkt es dramatisch, und es sind nur noch geringe Modulationen während der Laserpulse zu erkennen.

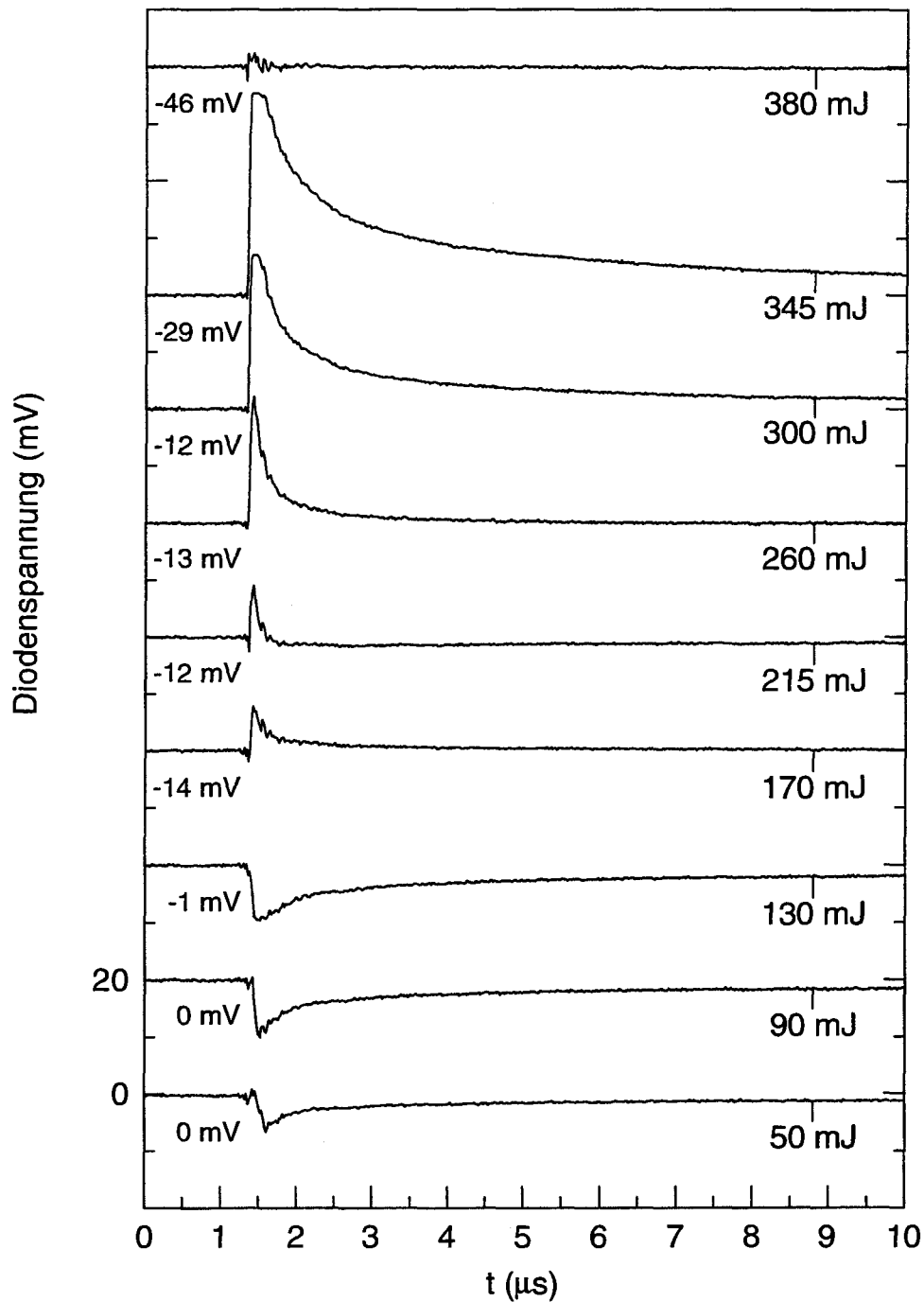


Abb. 8.17: Zeitaufgelöste Oberflächenreflektivität einer Schicht ($d=415\text{ nm}$) bei verschiedenen Laserenergien ($\lambda=1064\text{ nm}$). Die Meßkurven wurden im Abstand von 20 bzw. 40 mV auf der y-Achse angeordnet, um die Entwicklung des Signals bei steigender Energie aufzuzeigen. Die jeweilige Anfangsspannung im Vergleich zur untersten Meßkurve ist links angegeben.

8.1.2.1d Diskussion

Die Linienbreite der TO-Mode in den Raman-Spektren mikrokristalliner Siliziumschichten korreliert mit der Kristallitgröße bzw. der Kristallitqualität [62, 63]. Die örtliche Beschränkung der Wellenfunktion eines Phonons auf einen Kristallit geringer Größe (z. B. einige nm) führt zu einer Verbreiterung der Raman-Linie. Campbell und Fauchet [63] haben dazu detaillierte Rechnungen durchgeführt, die auch den Einfluß der Kristallitformen berücksichtigen. Die schmale Linienbreite der TO-Mode in den Raman-Spektren der laserkristallisierten Schichten (vgl. Abb. 8.4) ist daher ein qualitatives Maß für große Kristallite und eine gute Kristallqualität. Bei der Laserkristallisierung konnten Linienbreiten von $4,6 \text{ cm}^{-1}$ realisiert werden. Die Linienbreite typischer aus der Gasphase gewachsener mikrokristalliner Siliziumschichten, deren Herstellungsverfahren mit der hier betrachteten PECVD vergleichbar sind, beträgt etwa $10\text{--}14 \text{ cm}^{-1}$ [62]. Die Ausdehnung der Kristallite dort liegt je nach Linienbreite bei 4 bis 13 nm. Das in Abb. 8.4 dargestellte Raman-Spektrum einer typischen PECVD-Schicht, welche mit der in Kap. 4.1 erwähnten Anlage hergestellt wurde, stimmt mit diesen Beobachtungen überein. Hier liegt die Linienbreite bei knapp über 10 cm^{-1} .

TEM-Querschnittsaufnahmen (vgl. Abb. 8.5 oder Abb. 8.24 in Kap. 8.1.2.2) sowie XRD-Messungen zeigen bei höherer Laserpulsenergie Kristallite einer Größe von mehreren hundert nm mit gut definierten Korngrenzen. Nur bei Kristalliten einer Größe unterhalb 15 nm hängt jedoch die Linienbreite im Raman-Spektrum stark von der Kristallitgröße ab [62]. Die Verbreiterung der Linie der TO-Mode von laserkristallisierten Schichten gegenüber einkristallinem Silizium könnte bei Kristalliten dieser Größe auch auf Verspannungen in der Schicht (s.u.) oder auf Defekte in den Kristalliten zurückzuführen sein.

Zusätzlich tritt in den Raman-Spektren der mikrokristallinen PECVD-Schichten eine Linie bei etwa 495 cm^{-1} auf, welche vermutlich auf Zwillingsgrenzen und Stapelfehler zurückzuführen ist [61]. Da diese Linie bei den laserkristallisierten Schichten kaum nachgewiesen werden kann, ist davon auszugehen, daß Zwillingsbildung und Stapelfehler bei diesen Schichten nur wenig ausgeprägt sind. In einigen TEM-Aufnahmen sind solche Kristallfehler zwar zu erkennen (s.u.), aber ihre Dichte ist gering im Vergleich zu PECVD-gewachsenem mikrokristallinem Material.

In Abb. 8.4 zeigt sich auch eine Verschiebung der Lage der TO-Mode zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber der TO-Mode von einkristallinem Silizium bei 520 cm^{-1} . Diese Verschiebung kann entweder durch Korngrößeneffekte, starke Dotierung [64, 65] oder Spannungen in den mikrokristallinen Schichten hervorgerufen werden. Eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen konnte jedoch nur bei Körnern einer Größe bis etwa 10 nm

beobachtet werden [62, 66, 67]. Die hier auftretenden Kristallite sind weitaus größer, und einige eventuell in den Schichten auftretende kleinere Körner können eine Verschiebung in dieser Größenordnung nicht erklären. Da die Schichten (abgesehen von Substratverunreinigungen, vgl. Kap. 8.1.2.3) undotiert sind, ist es plausibel, Verspannungen als Ursache der Verschiebung anzunehmen. Eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu c-Si wird durch Dehnungsspannung, eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen durch kompressive Spannung ausgelöst [68]. Die hier beobachteten Dehnungsspannungen werden durch den Dichteunterschied zwischen amorphem und kristallinem Silizium verursacht. Die Dichte von kristallinem Silizium beträgt bei Raumtemperatur 2.33 g/cm^3 , während CVD-deponiertes amorphes Silizium eine Dichte von nur etwa 97 % dieses Wertes aufweist [69]. Während der Kristallisation tritt daher eine Kontraktion des Materials auf, welche zu den beobachteten Dehnungsspannungen führt (vgl. dazu auch die AFM-Messung, Abb. 8.46 in Kap. 8.1.3). Auf eine Quantifizierung dieser Dehnungsspannungen wurde verzichtet, da die in der Literatur angegebenen Berechnungen nur für kompressiven Streß und uniaxialen Druck durchgeführt wurden. Die hier betrachteten Kristallite weisen unterschiedliche Orientierungen auf (s. u.), so daß eine uniaxiale Betrachtung des Problems nicht möglich ist.

Der Kristallit in der TEM-Aufnahme, Abb. 8.5, besitzt eine laterale Ausdehnung von etwa einem Mikrometer. Er erstreckt sich von der Substratgrenzfläche bis zur Schichtoberfläche und erfüllt damit ein wesentliches Kriterium des in Kap. 3.1 diskutierten idealen polykristallinen Siliziums. Die Dunkelfeldaufnahme und das dazugehörige Beugungsbild zeigen, daß der Kristallit nur eine Orientierung besitzt. Bei einer Dunkelfeldaufnahme wird nur ein Reflex aus dem Beugungsbild zur Abbildung zugelassen (vgl. Kap. 6.3). Daher erscheinen nur Bereiche hell, welche der gleichen Kristallorientierung angehören. Die großen, etwas unscharfen Kontraste, wie z. B. in der Mitte des Kristallits, sind auf Verspannungen bzw. Dickenänderungen der Probe zurückzuführen. Das Streifenmuster am linken oberen Rand des Kristallits stellt vermutlich sog. „fringes“ dar. Diese werden durch Korngrenzen erzeugt, welche gegenüber der TEM-Probenoberfläche geneigt sind. Dabei ergeben sich Beugungskontraste am keilförmigen Rand des Kristallits in der TEM-Querschnittsprobe [70].

Die Linienbreite der TO-Mode in Abhängigkeit von der Laserenergie für zwei Probenreihen mit 415 bzw. 466 nm Schichtdicke in Abb. 8.6 läßt wiederum qualitativ auf die Kristallitgröße und -qualität schließen. Die Messungen erstrecken sich für jede Serie etwa von der Kristallisationsschwelle bis zum Einsetzen der Schichtablation. Das Energiefenster, in dem eine Kristallisation möglich ist, hat bei den 466 nm dicken Schichten eine geringere Breite, und sein Schwerpunkt liegt bei ca. zweifach höheren Energien verglichen mit der 415 nm-Serie. Diese Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationsenergien läßt sich mit Hilfe von Interferenzeffekten erklären. Zur Illustration werden in Abb. 8.18 die Feldamplituden von

Licht der Wellenlänge 1064 nm in a-Si:H für verschiedene Schichtdicken gezeigt. Aufgetragen ist jeweils die Feldamplitude der elektromagnetischen Strahlung gegen die Schichttiefe, d. h. gegen den Abstand zur Schichtoberfläche. Bei dem geringen Absorptionskoeffizienten für $\lambda=1064$ nm (s. Kap. 3.2) handelt es sich um die periodische Lösung der Schwingungsgleichung. An der Grenzfläche zum Substrat befindet sich immer ein Maximum. Die unterschiedlich hohen Amplituden bzw. Durchschnittswerte bei verschiedenen Schichtdicken zeigen, daß jeweils ein stark unterschiedlicher Anteil des eingestrahnten Laserlichts überhaupt in die Schicht eingekoppelt wird. Eine Schichtdickenvariation von 410 zu 470 nm führt zu einer Abnahme der Feldamplitude in der Schicht um den Faktor 2-3. Dies entspricht etwa der Verschiebung des Energiefensters zwischen den Schichten von 415 und 466 nm Dicke (vgl. auch Abb. 8.19).

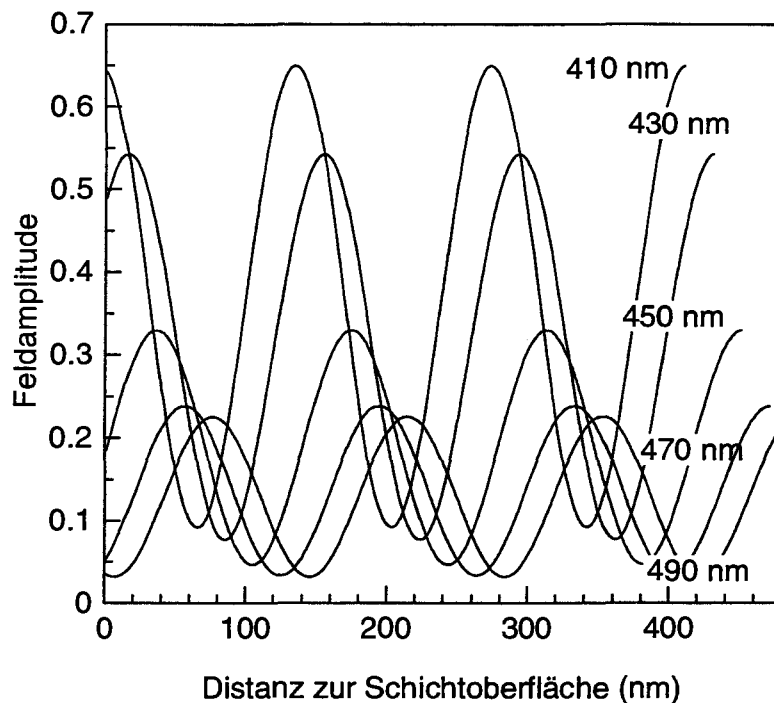


Abb. 8.18: Feldamplitude von Licht der Wellenlänge 1064 nm in a-Si:H in Abhängigkeit des Abstandes zur Schichtoberfläche für verschiedene Schichtdicken.

Die Schichtdickenabhängigkeit der Kristallisationsschwelle bei $\lambda=1064$ nm wird anhand der homogen bestrahlten keilförmigen Schicht in Abb. 8.13 besonders deutlich. Die Schichtdicke wächst von links nach rechts von etwa 120 bis 500 nm an (vgl. Abb. 8.14). Im Bereich der kristallisierten gelben Streifen war die eingekoppelte Laserenergie oberhalb der Kristallisationsschwelle, in den amorphen Bereichen lag sie darunter. Abb. 8.19 zeigt die auf die Schichtdicke normierte Energiedichte der eingekoppelten Laserstrahlung in Abhängigkeit

der Schichtdicke für die keilförmige Schicht in Abb. 8.13. Die gestrichelten Linien zeigen die Dicken der Probenserien von 415 und 466 nm aus Abb. 8.6 an. Die drei Maxima liegen jeweils auf der Position des Zentrums der kristallisierten Streifen von Abb. 8.13.

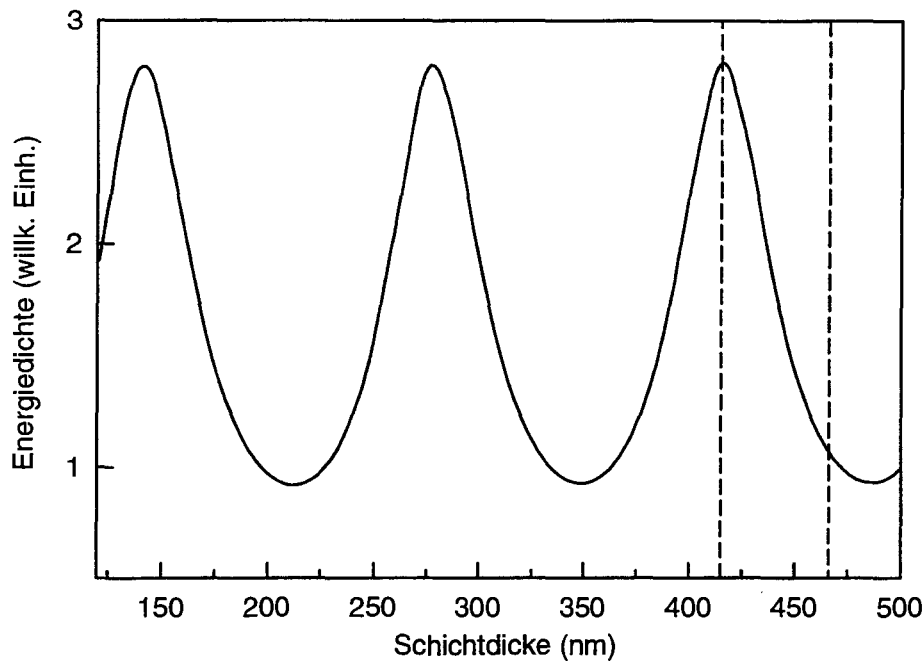


Abb. 8.19: Energiedichte der eingekoppelten Laserenergie ($\lambda=1064\text{ nm}$) in $a\text{-Si:H}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die gestrichelten Linien zeigen die Schichtdicken von 415 und 466 nm.

Der Grund für die zunehmende Breite der Streifen mit wachsender Schichtdicke liegt in einem Absinken der Kristallisationsschwelle bezüglich der Laserenergiedichte in der Schicht. Dieses Herabsetzen der Schwelle wird durch das steigende Verhältnis von Volumen und Oberfläche der Siliziumschicht verursacht. Die Verluste durch Wärmeleitung in das Substrat und die Abstrahlung an der Schichtoberfläche verringern sich im Bezug auf die in der Schicht absorbierte Gesamtenergie. Dabei spielt der Energieverlust durch Abstrahlung im Vergleich zur Wärmeleitung in das Substrat eine untergeordnete Rolle (vgl. Kap. 5.1.1).

Die Abhängigkeit der Linienbreite von der Laserenergie innerhalb der Energiefenster der Serien mit 415 und 466 nm Schichtdicke in Abb. 8.6 ist in verschiedene Regime zu unterteilen. Die stärkste Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften des mikrokristallinen Siliziums von der Laserenergie ist bei niedrigen Energien im Bereich der Kristallisationsschwelle zu beobachten. Hier ist vermutlich ein Anwachsen der Kristallitgröße der Grund für die schmaler werdende Linienbreite. In diesem Energieregime verursacht die

Variation der Feldamplituden ein inhomogenes Aufschmelzen normal zur Filmoberfläche. Die Kristallisation geht von den Maxima der Feldamplituden aus und limitiert die Korngrößen auf den Abstand zweier Minima. Ab einer Energiedichte, welche ein vollständiges Aufschmelzen der Filme verursacht, kann keine wesentliche Vergrößerung der Kristallite mehr eintreten.

Für hohe Energien ist sogar eine Verbreiterung der TO-Mode im Fall der 415 nm-Serie wahrscheinlich. Besonders deutlich zu beobachten ist diese Verbreiterung bei hohen Energien auch in Abb. 8.21 in Kap. 8.1.2.2. Ein Erklärungsansatz könnte eine Verringerung der Kristallitgröße sein. Das Auftreten eines Maximums der Korngröße in einem bestimmten Energiebereich wurde bereits bei der Laserkristallisation durch Excimer-Laser im nahen UV beobachtet [71, 72]. Ein Absinken der Kristallitgröße mit zunehmender Laserenergie korrespondierte mit einem starken Anstieg der Aufschmelzdauer [71]. Ein qualitativer Anstieg der Aufschmelzdauer konnte auch hier durch die Oberflächenreflexionsmessungen in Abb. 8.17 bestätigt werden. Eine Erklärung für eine Entstehung kleinerer Kristallite ist die vollständige Zerstörung aller Nukleationskeime durch ein langes Aufschmelzen. Es bilden sich keine Wachstumsfronten aus, sondern die Schmelze wird zunächst unterkühlt, bis eine homogene Nukleation einsetzt [73]. Dieses Verhalten von Unterkühlung und anschließender Kristallisation wurde auch bei vollständigem Aufschmelzen von ursprünglich einkristallinen Siliziumschichten auf SiO_2 beobachtet [74, 75]. Einen weiteren Erklärungsansatz stellt das Aufräumen der Substrate dar, welches bei hohen Laserenergien auftreten kann [76]. Dies könnte eine Erhöhung der Nukleationsdichte an der Substratgrenzfläche verursachen und somit zu kleineren Kristalliten führen.

Da die Linienbreiten der 466 nm-Serie am kleinsten sind, scheinen die Kristallite dieser Serie etwas größer zu sein als diejenigen in den 415 nm dicken Schichten. Die schmalsten Linienbreiten, die bei 250 nm dicken Schichten erzielt wurden (vgl. Abb. 8.21 in Kap. 8.1.2.2), liegen wiederum über denen der 415 nm-Serie. Möglicherweise wird die maximale durchschnittliche Korngröße innerhalb einer Energieserie durch die Schichtdicke limitiert, da die Anzahl der Freiheitsgrade beim Kristallitwachstum durch eine Grenzfläche verringert wird. Eine weitere Erklärung könnte eine bevorzugte Nukleation an der Substratgrenzfläche oder der Schichtoberfläche sein. Bei einer dünneren Schicht steigt das Verhältnis von Oberfläche und Volumen, so daß mehr Nuklei pro Volumen und damit kleinere Kristallite entstehen. Eine Schichtdickenabhängigkeit der Korngrößen wurde ebenfalls bei der Kristallisation durch Excimer-Laser beobachtet [72].

Die Linienposition steigt übergreifend für die 415 und die 466 nm-Serie mit der Laserenergie an (s. Abb. 8.7). Dies bedeutet einen Rückgang der Dehnungsspannung in den Schichten mit zunehmender Laserenergie. Eine Quantifizierung wurde aus den oben genannten Gründen nicht durchgeführt. In den XRD-Diffraktogrammen wurde ebenfalls eine Peakverschiebung

beobachtet, die auf eine Reduktion der Atomabstände mit zunehmender Laserenergie schließen läßt. Ein vollständigeres bzw. längeres Aufschmelzen der Schichten ermöglicht eine Materialdiffusion, welche die durch den Dichteunterschied zwischen amorphem und kristallinem Silizium hervorgerufenen Spannungen reduziert. Dies korrespondiert mit der zunehmenden Oberflächenrauigkeit mit steigender Laserenergie bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm (vgl. Abb. 8.11 und 8.12). Diese in Kap. 8.1.2.2 näher diskutierte Oberflächenrauigkeit entsteht durch laterale Materialdiffusion und trägt zum Abbau der Spannungen bei.

Aus den XRD-Messungen geht hervor, daß die Kristallite keine Vorzugsorientierung besitzen (vgl. Abb. 8.9). Im Gegensatz dazu wurden bei der Kristallisierung von amorphen Siliziumfilmen auf Glassubstraten durch Excimer-Laser Vorzugsorientierungen der Kristallite beobachtet [77]. Bei einer grenzflächenlimitierten Kristallisation, wie sie im Fall von kovalent gebundenen Materialien wie Silizium vorliegt [5] (s. Kap. 5.1), ist die Kristallisationsgeschwindigkeit von der Orientierung abhängig [39]. Dies ist auf die unterschiedliche Flächendichte von Stufen zurückzuführen, welche die Anbindung von neuen Atomen an das bereits kristalline Material begünstigen [78] (vgl. dazu auch Kap. 5).

Bei den hier laserkristallisierten Schichten findet die Kristallisation immer durch Aufschmelzen statt. Dies wird durch die Reflexionsmessungen in Abb. 8.17 (Diskussion s.u.) belegt. An der Grenzfläche zwischen kristalliner und flüssiger Phase können abhängig von der Kristallrichtung neue Stufen an der Kristallitoberfläche gebildet werden, welche die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmen (s. Gleichung 5.3). Daher tritt ein anisotropes Wachstum auf, das an der Form und Neigung des Kristallits in der TEM-Dunkelfeldaufnahme Abb. 8.20 zu erkennen ist. Seine Orientierung ist durch diejenige des Nukleationskeims festgelegt.

Das Streifenmuster wird wahrscheinlich durch wechselnde Zwillingsorientierungen erzeugt. Der in der Dunkelfeldaufnahme in der Mitte des Kristallits zu erkennende dunkle Bereich besteht vermutlich aus einer größeren Zwillingsdomäne [70]. Die Dichte der Zwillingsgrenzen in den Kristalliten ist jedoch zu gering, um eine ähnlich ausgeprägte Raman-Linie bei 495 cm^{-1} wie bei PECVD-gewachsenem mikrokristallinem Silizium zu verursachen (s. Abb. 8.4). Wie die TEM-Aufnahmen zeigen (s. auch Abb. 8.5 und Abb. 8.24), ist der Abstand der Nukleationskeime so groß, daß die Kristallite sich von der Substratgrenzfläche bis zur Schichtoberfläche erstrecken. Ein Überwachsen einzelner Keime durch andere schneller wachsende ist daher unwahrscheinlich. Trotz der Anisotropie des Kristallitwachstums ist deshalb keine Vorzugsorientierung zu beobachten.

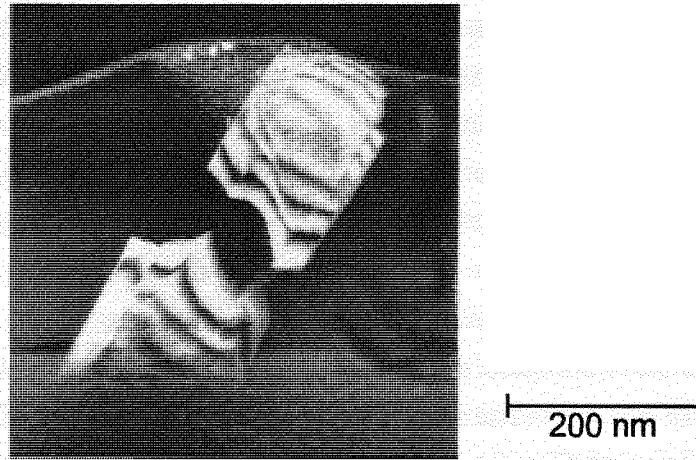


Abb. 8.20: TEM-Dunkelfeldaufnahme eines großen Kristallits in einer laserkristallisierten Schicht auf Corning-Glas (1064 nm, 200 Pulse, 20 Hz, 195 mJ/(Puls · cm²), d=415 nm)

Die integralen Peakbreiten der {111}-, {220}- und {311}-Reflexe in Abb. 8.10 bestätigen für kleine Laserenergien qualitativ die Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Energie aus den Raman-Messungen. Die Meßpunkte unterhalb der jeweiligen Standard-Pulverprobe bedeuten durchschnittliche Korngrößen von mindestens 200 nm. Diese Messungen stimmen mit den Beobachtungen in den TEM-Aufnahmen überein. Ein Anstieg der Peakbreite bei sehr hohen Energien, ähnlich wie bei den Linienbreiten in den Raman-Spektren in Abb. 8.6, ist jedoch nicht zu beobachten.

Die durch XRD gemessenen Kristallitgrößen deuten darauf hin, daß die Linienverbreiterung in den Raman-Spektren für Schichten, die bei einer hohen Laserpulsenergie hergestellt wurden, nicht allein durch eine Verringerung der Korngrößen erklärt werden kann. Bei diesen Kristallitgrößen hängt die Linienbreite nicht mehr stark von der Korngröße ab (s.o.). Ein weiterer Erklärungsansatz für eine Linienverbreiterung ist eine zunehmende Inhomogenität der Spannung in der Schicht. Eine globale Verspannung der Schicht führt zu einer Verschiebung der Raman-Linie. Zwar wurde ein Abbau der (durchschnittlichen) Spannung mit zunehmender Laserenergie beobachtet (s. Abb. 8.7), falls aber die Spannung nicht in allen Kristalliten gleichermaßen reduziert wird, kommt es zu einer Superposition verschiedener Linienmitten. Dies würde ebenfalls eine Linienverbreiterung in den Raman-Spektren erklären. Allerdings ist fraglich, warum sich dieser Effekt nicht auch in einer Peakverbreiterung in den XRD-Diffraktogrammen niederschlägt.

Die Oberflächenrauigkeit und die Bildung von Löchern nimmt mit steigender Laserenergie zu (s. Abb. 8.11 und 8.12). Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der strukturellen Eigenschaften ergibt sich für die 415 bzw. die 466 nm dicken Schichten eine optimale

Bestrahlungsenergie von etwa 200 bzw. 400 mJ. Diese starke Schichtdickenabhängigkeit der optimalen Energie führt zu experimentellen Problemen, da die Schichtdicke bei der PECVD nicht derart genau kontrolliert werden kann. Eine neue Bestimmung der Kristallisierungsparameter wird dadurch notwendig. Alternativ dazu könnten die Substrate mit einer Mikrorauigkeit versehen werden, welche die Interferenzeffekte unterdrückt.

Die Oberflächenreflektivitätsmessungen in Abb. 8.17 wurden an einer Schicht aus der Serie mit 415 nm Dicke durchgeführt (vgl. Abb. 8.6). Die Laserenergien zwischen 50 und 130 mJ lagen unterhalb der Kristallisationsschwelle. Das Abfallen der Reflektivität während und nach den Pulsen ist auf Grund der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Silizium [79, 80] auf eine Erwärmung der a-Si-Schicht zurückzuführen. Die Ausgangstemperatur wird nach wenigen Mikrosekunden Abkühlung wieder erreicht.

Oberhalb der Kristallisationsschwelle ändert sich der Signalverlauf. Zunächst wird ein kurzes Absinken der Reflektivität während der Schichterwärmung beobachtet. Bei Überschreiten der Schmelztemperatur nimmt die Reflektivität stark zu. Dies wird durch das hochreflektierende metallische flüssige Silizium an der Schichtoberfläche verursacht [35]. Die Absorptionslänge von flüssigem Silizium bei der Wellenlänge des He-Ne-Lasers von 633 nm beträgt etwa 10 nm [81], so daß die Dicke der aufgeschmolzenen Schicht mindestens in dieser Größenordnung liegen muß. Nach kurzer Zeit besteht die Schicht wieder vollständig aus fester Phase. Das Abnehmen des Ausgangssignals zwischen den Pulsen im Vergleich zu Laserenergien unterhalb der Kristallisationsschwelle wird durch die mit der Kristallisation verbundene Oberflächenrauigkeit verursacht. Mit zunehmender Laserenergie wird dieses Absinken wegen der wachsenden Oberflächenrauigkeit stärker. Die Peakhöhe nimmt jedoch in Relation zum Signaluntergrund zu. Bei Energien kurz oberhalb der Kristallisationsschwelle ist die Schichtoberfläche auf Grund von Inhomogenitäten im Strahlprofil des Nd-YAG-Lasers noch nicht vollständig aufgeschmolzen. Zusätzlich ist die deponierte Energie gering, so daß die Schicht sehr schnell wieder abkühlt. Wegen der relativ schlechten Zeitauflösung der Elektronik schlägt sich dies auch in einer geringeren gemessenen Peakhöhe nieder.

Bei einer Laserenergie zwischen 345 und 380 mJ wurde die Ablationsschwelle erreicht. Da nur noch die Reflektivität des Glassubstrates gemessen wird, fällt das Gesamtsignal im Vergleich stark ab.

Bei allen untersuchten Laserenergien erreichen die Schichten innerhalb von höchstens 10 μ s etwa wieder ihre Ausgangstemperatur vor dem letzten Puls. Bei einer maximalen Pulsfrequenz von 20 Hz liegen die Pulse mindestens 50 ms auseinander. Dies erklärt, weshalb die durch Raman und XRD gemessenen strukturellen Eigenschaften in Abb. 8.15 und 8.16 keine Frequenzabhängigkeit zeigen.

8.1.2.2 Einfluß der Anregungswellenlänge und der Substrattemperatur auf die strukturellen Eigenschaften

Um den Einfluß der Anregungswellenlänge auf die strukturellen Eigenschaften der laserkristallisierten Schichten zu untersuchen, wurden Proben unter gleichen experimentellen Bedingungen sowohl bei 1064 als auch bei 532 nm kristallisiert. Auch der Einfluß der Substrattemperatur wurde untersucht, indem die Probentemperatur von Raumtemperatur auf etwa 300°C erhöht wurde. Ein Vergleich der strukturellen Eigenschaften soll das Verständnis der Kristallisationsprozesse erweitern. Wegen des hohen Absorptionskoeffizienten von amorphem Silizium bei 532 nm ist diese Anregungswellenlänge zur Kristallisierung dünner Schichten interessant, die bei 1064 nm nur wenig Energie aufnehmen. Solche dünnen mikro- oder polykristallinen Filme können als Substrat zum Aufwachsen dickerer mikrokristalliner Schichten, z. B. durch PECVD, bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen dienen [29] (vgl. Kap. 3.2).

8.1.2.2e Ergebnisse

Der Absorptionskoeffizient von amorphem Silizium bei einer Wellenlänge von 532 nm ist wesentlich höher als bei 1064 nm. PDS-Messungen für hydrogenisiertes PECVD-gewachsenes Material ergaben $\alpha(532 \text{ nm}) \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ und $\alpha(1064 \text{ nm}) \approx 50 \text{ cm}^{-1}$. Experimente mit verschiedenen Schichtdicken zeigten, daß die bei $\lambda=532 \text{ nm}$ zu kristallisierenden Schichten eine maximale Dicke von ca. 500 nm besitzen dürfen, und bei dicken Schichten starke Spannungen auftreten (s. u.). Hier wurde eine Schichtdicke von 250 nm gewählt, um eine vollständige Kristallisation der Schichten bei geringen Spannungen zu gewährleisten.

Abb. 8.21 zeigt die Linienbreite der TO-Mode für zwei Energieserien bei 532 und 1064 nm Anregungswellenlänge. Die Unsicherheit der Messung liegt bei etwa 0.1 cm^{-1} . Die betrachteten Energieintervalle erstrecken sich von der Kristallisationsschwelle bis zum Einsetzen der Ablation. Für $\lambda=532 \text{ nm}$ wurde zusätzlich die Substrattemperatur variiert. Bei einer Heizertemperatur von 500°C konnte die Schichttemperatur an der Probenoberfläche durch IR-Messungen zu ca. 300°C bestimmt werden. Die Temperaturdifferenz resultiert vor allem aus dem schlechten thermischen Kontakt der rückseitig aufgerauhten Glas- bzw. Quarzsubstrate (s. Kap. 7.2.1) zur Heizplatte. Für die gewählte Substrattemperatur ist kein Unterschied in den Raman-Spektren im Vergleich zu den bei Raumtemperatur kristallisierten Schichten zu erkennen.

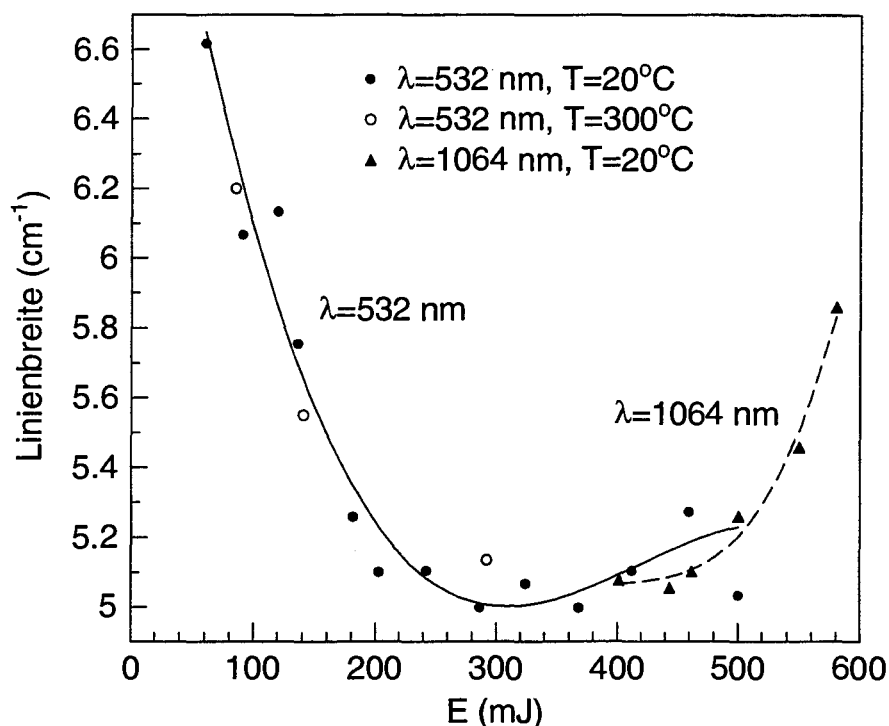


Abb. 8.21: Linienbreite der TO-Mode in Abhängigkeit der Laserpulsenergie für Probenserien, die bei 532 bzw. 1064 nm Anregungswellenlänge kristallisiert wurden ($d=250 \text{ nm}$, 200 Pulse, 20 Hz). Die Kurven deuten den Trend an.

Das Energiefenster für die Kristallisierung ist bei der 1064 nm-Serie etwa halb so breit wie das der 532 nm-Serie, und sein Schwerpunkt liegt bei ca. zweifach höheren Energien. Die Kristallisationsschwelle der bei 1064 nm hergestellten kristallinen Schichten ist wesentlich genauer definiert als bei denjenigen, welche bei 532 nm kristallisiert wurden. Die Kristallisationsschwelle der 532 nm-Serie von etwa 70 mJ ist als der Energiewert zu verstehen, ab dem durch Raman-Messungen keine amorphe Phase mehr nachgewiesen werden konnte. Ab einer Energie von ca. 30 mJ bildet sich jedoch bereits ein kristalliner Volumenanteil in den Schichten. Dieser Effekt der Mischphasenbildung war bei Proben, die bei 1064 nm kristallisiert wurden, nicht zu beobachten.

In dem Bereich, in welchem sich die beiden Energiefenster überlappen, sind keine signifikanten Unterschiede in den Linienbreiten der bei der ersten (1064 nm) und zweiten Harmonischen (532 nm) des Nd-YAG-Lasers kristallisierten Schichten zu beobachten. Auch bei XRD-Messungen traten die gleichen Peakbreiten auf. Insgesamt sind die TO-Moden jedoch etwas breiter als die jener 415 bzw. 466 nm dicken Schichten aus Kap. 8.1.2.1.

Die Linienbreite nimmt bei der 532 nm-Serie im Bereich niedriger Energien mit wachsender Laserenergie sehr stark ab. Ab einer Energie von ca. 250-300 mJ wird die Energieabhängigkeit schwächer und es zeigt sich ein leichter Anstieg mit der Laserenergie. Dieser Anstieg setzt sich in der 1064 nm-Serie fort und wird ab einer Energie von etwa 500 mJ besonders stark, bis es auch bei dieser Wellenlänge zu einer Ablation der Schicht kommt.

Im Gegensatz zur Breite der TO-Mode ist ein signifikanter Unterschied bei deren Lage für die verschiedenen Anregungswellenlängen zu beobachten. Die Lage der TO-Mode in Abhängigkeit der Laserenergie ist in Abb. 8.22 aufgetragen. Der relative Meßfehler liegt bei 0.2 cm^{-1} . Der Absolutfehler kann bis zu 0.5 cm^{-1} betragen. Die beiden Serien wurden bei der gleichen Monochromatorkalibration gemessen, so daß ihre relative Position eine Genauigkeit von 0.2 cm^{-1} aufweist. Im Überlappungsbereich der Energiefenster ist die Lage der TO-Mode bei der 1064 nm-Serie bei ca. 2 cm^{-1} höheren Linienpositionen zu beobachten als bei Schichten, die mit 532 nm kristallisiert wurden. In jeder Serie zeigt sich ähnlich wie in Abb. 8.7 aus Kap. 8.1.2.1 ein leichter Anstieg der Linienposition mit zunehmender Laserenergie.

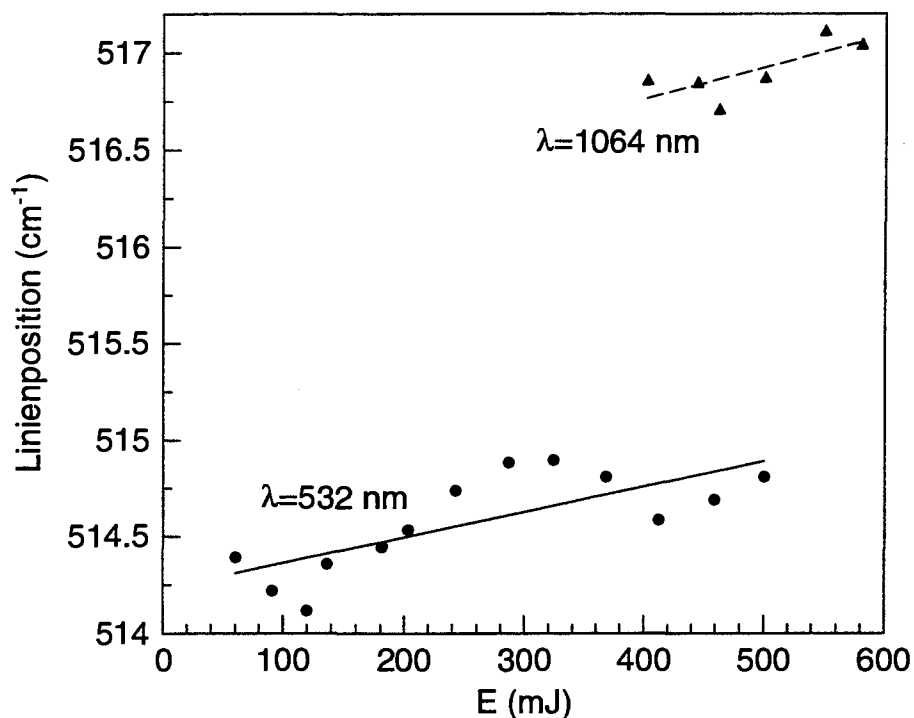
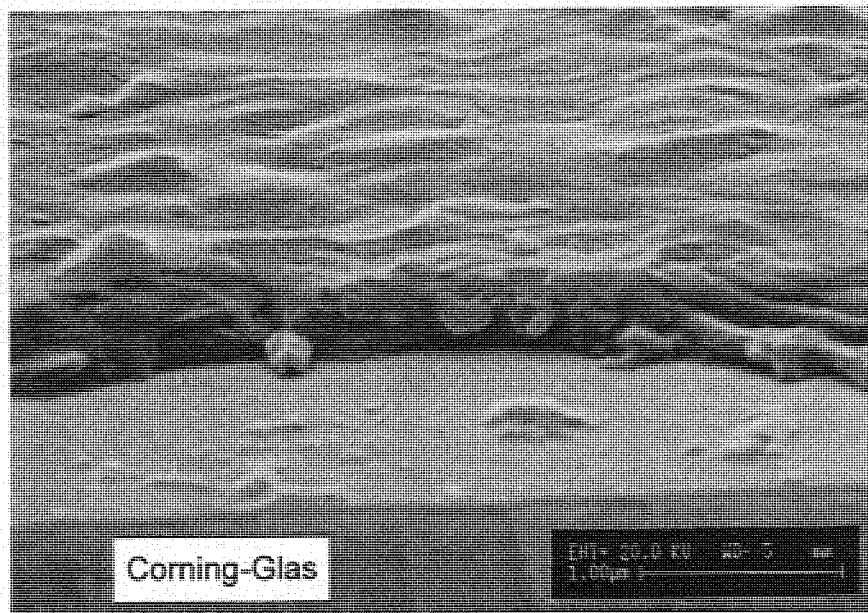


Abb. 8.22: Lage der TO-Mode in Abhängigkeit der Laserpulsenergie für zwei Probenreihen, die bei 532 bzw. 1064 nm Anregungswellenlänge kristallisiert wurden ($d=250 \text{ nm}$, 200 Pulse, 20 Hz). Die Geraden zeigen den Trend an.

Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen den laserkristallisierten Schichten, die bei 1064 und 532 nm hergestellt worden sind, besteht in ihrer Oberflächenmorphologie. Abb. 8.23 zeigt SEM-Aufnahmen zweier Schichten, die mit Laserpulsen der Wellenlänge 1064 nm (Abb. 8.23a) bzw. 532 nm (Abb. 8.23b) bestrahlt wurden. In beiden Schichten konnte durch Raman-Messungen kein amorpher Anteil mehr nachgewiesen werden.

a)



b)

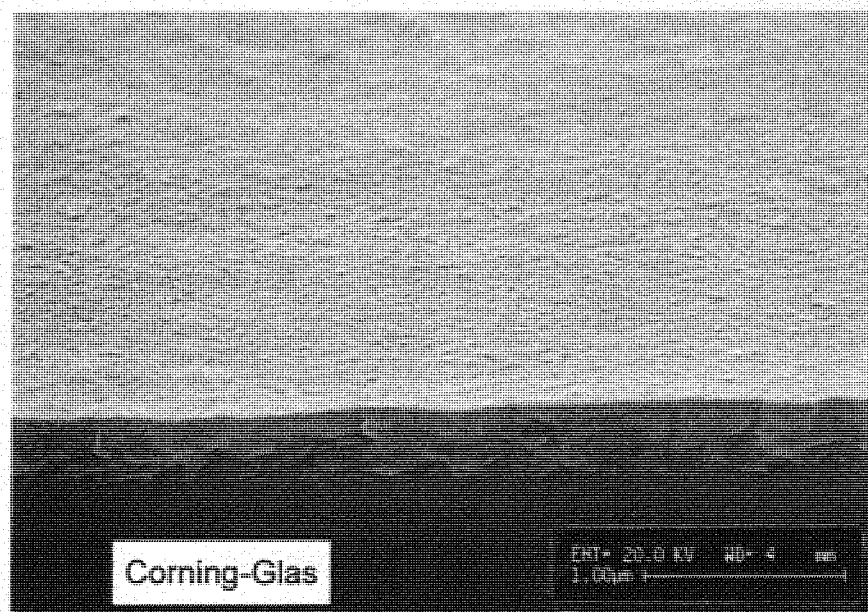


Abb. 8.23: SEM-Aufnahmen von laserkristallisierten Schichten ($d=466$ nm, 200 Pulse) auf Corning-Glas a) $\lambda=1064$ nm ($E=400$ mJ), b) $\lambda=532$ nm ($E=280$ mJ).

Die bei 1064 nm kristallisierten Schichten weisen die bereits in Kap. 8.1.2.1 beschriebene Oberflächenrauigkeit auf (vgl. Abb. 8.11 und 8.12). Dagegen besitzen die Schichten, welche mit Pulsen einer Anregungswellenlänge von 532 nm bestrahlt wurden, eine Oberfläche, die in Relation zur Schichtdicke als glatt bezeichnet werden kann. Dies läßt sich bei allen so hergestellten Schichten auch anhand von Durchlicht-Mikroskopaufnahmen erkennen. Die durch eine Modulation der Oberfläche verursachten dunklen Formationen, wie sie in Abb. 8.11 zu erkennen sind, können nicht nachgewiesen werden.

Die Spitzen oder Erhebungen auf der Oberfläche der bei 1064 nm kristallisierten Proben sind vollständig kristallin und Teil großer Kristallite, welche sich bis zur Substratgrenzfläche ausdehnen. Abb. 8.24 zeigt eine typische Oberflächenspitze einer solchen Schicht in einer TEM-Querschnittsaufnahme. Die Dunkelfeldaufnahme in Abb. 8.24b belegt, daß die Oberflächenspitze aus kristallinem Material besteht und die gleiche Orientierung wie der darunterliegende große Kristallit besitzt. Dieser erstreckt sich von der rauhen Schichtoberfläche bis zur Substratgrenzfläche.

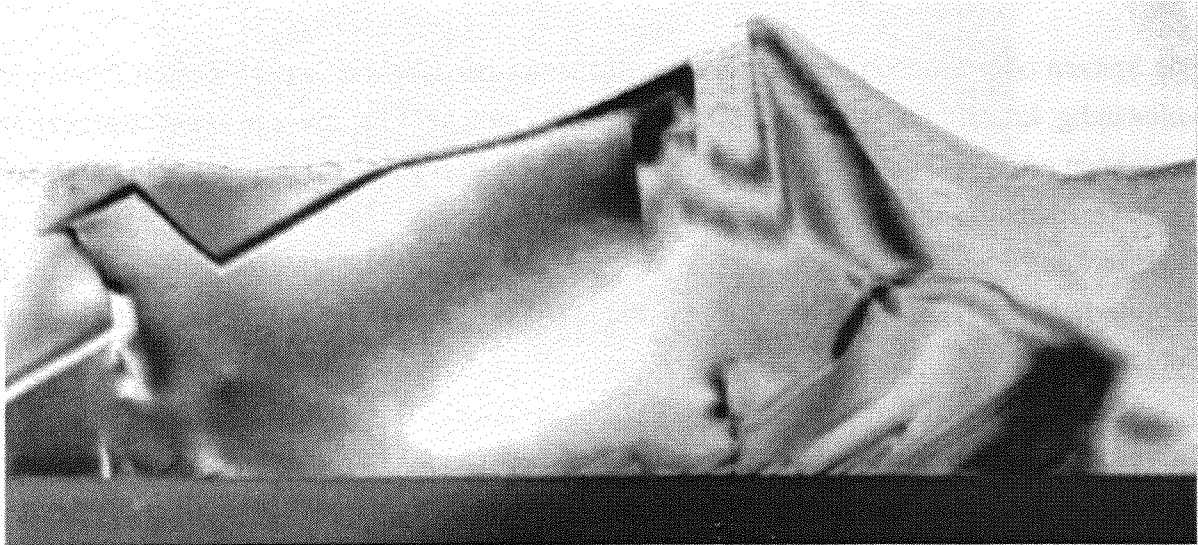
Unterschiede zwischen der Kristallisierung bei 1064 und 532 nm zeigen sich auch in der maximalen Schichtdicke der Filme, welche sich durch Laserpulse der jeweiligen Wellenlänge kristallisieren lassen. Bei 1064 nm konnten Schichten vollständig kristallisiert werden, deren Dicke bis etwa 800 nm reicht. Allerdings nahm die Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu den Schichten mit einer Dicke bis zu 500 nm stark zu. Eine Wellenlänge der Laserpulse von 532 nm erlaubte es lediglich, Schichten bis zu einer Dicke von etwa 500 nm homogen zu kristallisieren. Versuche, dickere Schichten bei der zweiten Harmonischen des Nd-YAG-Lasers (532 nm) zu kristallisieren, führten zu Rissen in den Schichten. Gleichzeitig konnte keine laterale Homogenität erzielt werden.

Abb. 8.25 zeigt eine 720 nm dicke Schicht, die mit 200 Pulsen einer Wellenlänge von 532 nm bestrahlt wurde. Die gelben Bereiche wurden kristallisiert. Die rotbraunen sind amorph oder zumindest nicht bis zur Substratgrenzfläche kristallin. In einigen Bereichen zeigen sich Ansätze von Streifenmustern. Deutlich zu erkennen sind die Risse, welche die Schicht in Abständen von ca. 50 μm durchziehen.

Um die elektrischen Eigenschaften der laserkristallisierten Schichten zu untersuchen, wurden Hall-Messungen durchgeführt. Die Bestimmung der Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten war jedoch nicht möglich, da sich zwischen den undotierten Schichten und den Chrom-Kontakten hohe Schottky-Barrieren ausbildeten. Undotierte laserkristallisierte Schichten auf Quarz zeigten eine Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von $3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, die etwa eine Größenordnung über derjenigen von intrinsischem kristallinem Silizium liegt. Die

Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur deutet auf einen Transport an den Korngrenzen und damit auf eine hohe Defektkonzentration in diesen Bereichen hin.

a)



200 nm

b)

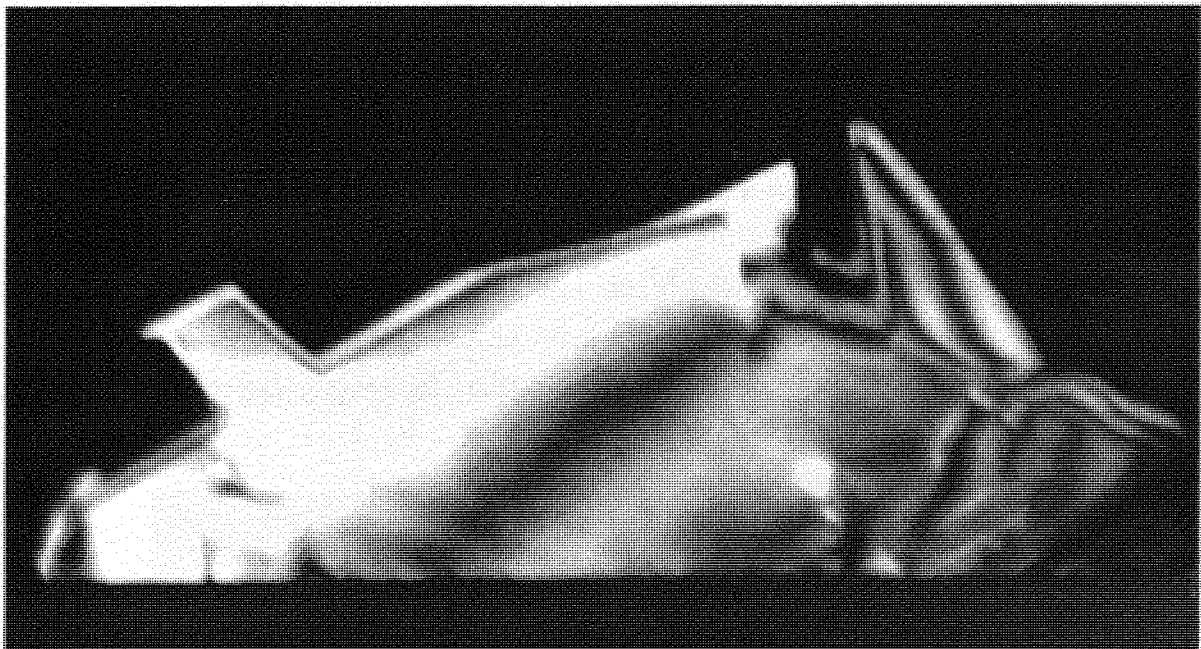


Abb. 8.24: TEM-Aufnahme eines großen in einen Oberflächenpeak hineingewachsenen Kristallits in einer Schicht ($d=466\text{ nm}$), die bei 1064 nm kristallisiert wurde ($E=465\text{ mJ}$, 200 Pulse). a) Hellfeldaufnahme, b) Dunkelfeldaufnahme.

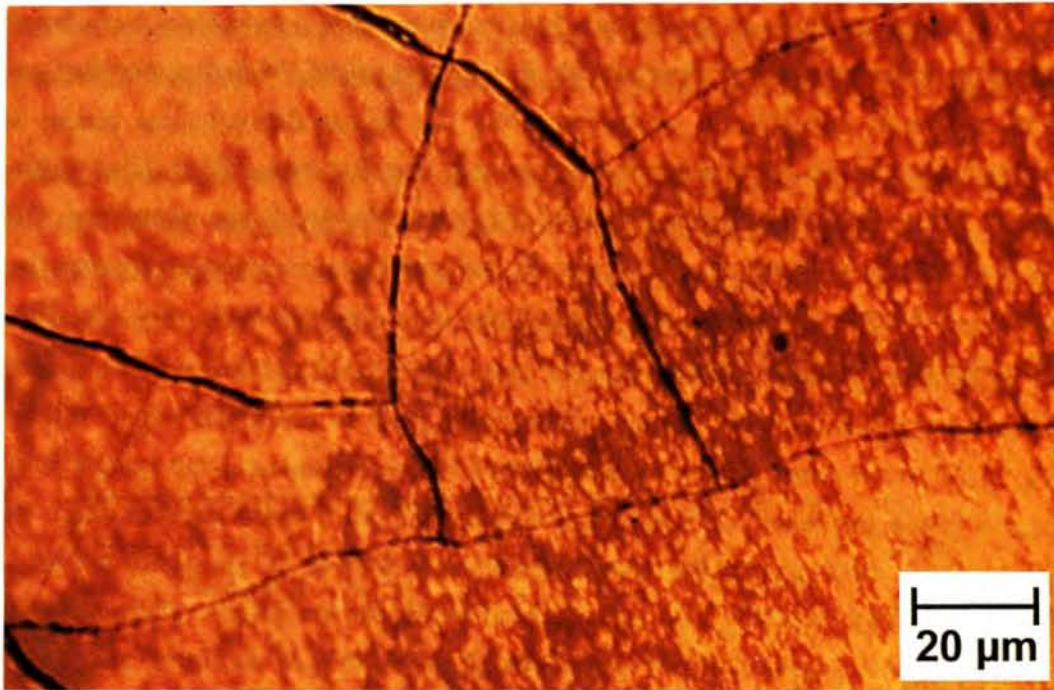


Abb. 8.25: Durchlicht-Mikroskopaufnahme einer 720 nm dicken Schicht, welche mit Laserpulsen einer Wellenlänge von 532 nm bestrahlt wurde (200 Pulse, $E=270$ mJ).

8.1.2.2d Diskussion

Die in Abb. 8.21 betrachteten Energieintervalle für die Laserkristallisierung bei 1064 und 532 nm erstrecken sich von dem Beginn der Kristallisation bis zum Einsetzen der Ablation. Bei 532 nm ist eine vollständige Kristallisation der Schichten ab einer Energie von 70 mJ zu beobachten. Zwischen 30 und 70 mJ liegt eine Mischphase vor. Für $\lambda=532$ nm ist im Energiebereich knapp oberhalb von 70 mJ die größte Änderung der Kristallitgröße und -qualität bei steigender Energie zu beobachten. Dieses starke Anwachsen der Korngröße bzw. die Verbesserung der Kristallitqualität ist darauf zurückzuführen, daß die Schicht noch nicht vollständig homogen aufgeschmolzen wird. Die Aufschmelztiefe ist noch gering und eine große Dichte an Nukleationskeimen entsteht [76]. Eine weitere Erhöhung der Energie führt daher zu einer deutlichen Vergrößerung der Kristallite. Nach diesen Überlegungen ist die Aufschmelztiefe der Schicht eine entscheidende Größe für die Kristalliteigenschaften. Abb. 8.26 zeigt die Aufschmelztiefe einer 250 nm dicken a-Si-Schicht auf unendlich dickem Oxid in Abhängigkeit von der Pulsenergie bei $\lambda=532$ nm anhand von Simulationsrechnungen (s. Anhang bzw. Kap. 5.1.1). Außerdem ist die Kristallisationstiefe der Schicht nach dem zweiten und dritten Laserpuls aufgetragen. Die leichten Schwankungen der Graphen sind

Artefakte durch Näherungen in der Simulationsrechnung. Die maximalen Aufschmelz- bzw. Kristallisationstiefen wurden bei Energien ab 300 mJ erst innerhalb der ersten oder zweiten ns nach dem Pulsende erreicht, da nach dem Puls die Wärmediffusion zu einem weiteren Aufschmelzen (um bis zu 5 nm gegenüber derjenigen zum Pulsende) führt. Dies ist eine Folge der höheren Wärmeleitfähigkeit der flüssigen Phase im Vergleich zur amorphen. Die in der über den Schmelzpunkt erwärmten flüssigen Phase enthaltene Energie kann schneller zu der Grenzfläche zwischen flüssigem und amorphem Silizium gelangen, als die Wärme im amorphen Material abgeführt wird.

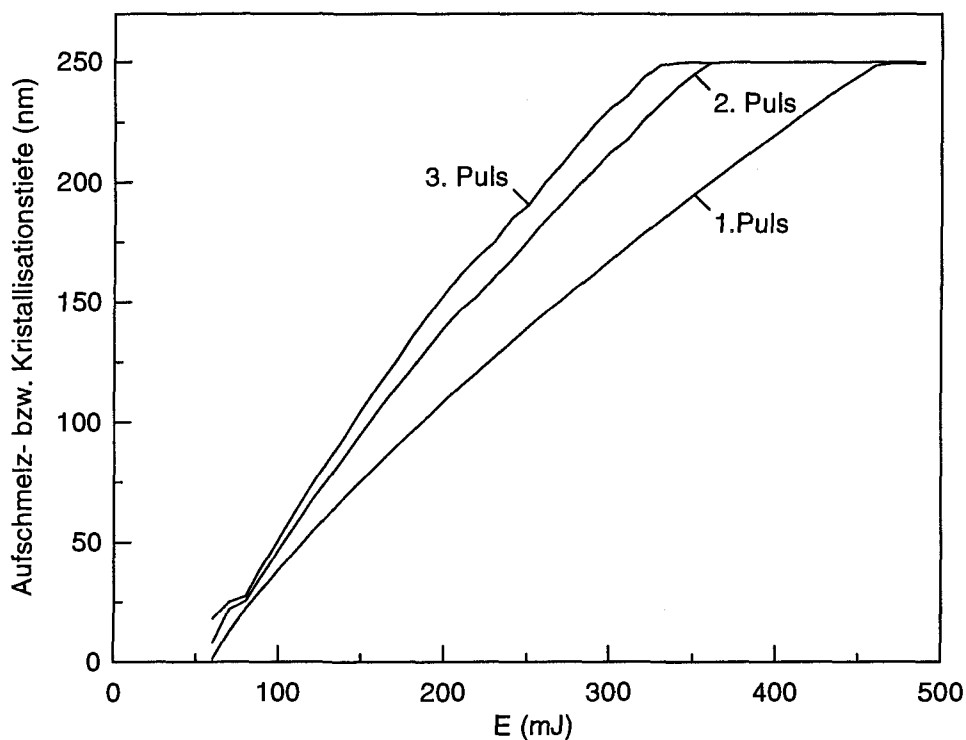


Abb. 8.26: Aufschmelztiefe einer 250 nm dicken a -Si-Schicht auf unendlich dickem Oxid (1. Puls) bzw. Kristallisationstiefe der Schicht nach dem 2. und 3. Puls ($\lambda=532$ nm).

Beim zweiten, dritten und allen nachfolgenden Laserpulsen jeweils gleicher Energie wird die Schicht zwar im Bereich der Grenzfläche zwischen dem bereits vor dem Puls kristallisierten Material und dem darunterliegenden amorphen Bereich aufgeschmolzen, wodurch sich eine Erhöhung der Kristallisationstiefe ergibt. Der gesamte kristallisierte Bereich der Schicht wird jedoch nicht mehr vollständig aufgeschmolzen, da der Schmelzpunkt von kristallinem Silizium mit etwa 1400°C höher liegt als bei amorphem (1150°C). Außerdem führt die von 11 auf 240 mJ/cm s K erhöhte Wärmeleitfähigkeit [36] in dem bereits vor dem Puls kristallinen Material zu geringeren Temperaturen. Die Schichten zeigten zum Zeitpunkt des Pulsendes

ausgehend von der Oberfläche die Phasen „flüssig, kristallin, flüssig, amorph“ oder „kristallin, flüssig, amorph“. Nähere Ausführungen und Beispiele dazu sind in Kap. 5.1.1 aufgeführt.

In der Simulationsrechnung wird die 250 nm dicke a-Si-Schicht beim ersten Puls ab einer Energie von 60 mJ aufgeschmolzen. Ein vollständiges Aufschmelzen ist bei 460 mJ zu erkennen. Im Experiment wurde jedoch eine Kristallisierung schon ab 30 mJ beobachtet. Außerdem ist anhand des Minimums der Raman-Linienbreite bei 300 mJ in Abb. 8.21 davon auszugehen, daß die Schicht bereits bei dieser Energie vollständig aufgeschmolzen wird. Der Grund dafür liegt vermutlich in einer Unterschätzung der Laserpulsenergie im Experiment. Zum einen besitzt der Laserpuls kein zylindrisches Strahlprofil, sondern zum Rand abfallende Flanken. Zum anderen können die Strahlhomogenitäten zu Bereichen hoher Energiedichte führen, die um mehr als 50 % über dem Durchschnittswert liegen. Dies wird in Abb. 7.4 in Kap. 7.1.1 deutlich. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die dort gezeigten Strahlprofile über viele Pulse gemittelt wurden. Eine Schwankung der Pulsenergien muß jedoch ebenfalls berücksichtigt werden. Die Proben wurden während der Kristallisierung mit Hilfe des schrittmotorgesteuerten Mikroskoptisches so verfahren, daß jede Stelle der Proben mit 200 Pulsen bestrahlt wurde. Daher kann jeder Bereich der Probe mit einer Energiedichte oberhalb des ermittelten Durchschnittswertes bestrahlt worden sein.

In Abb. 8.26 ist ferner zu erkennen, daß sich die Kristallisationstiefe mit wachsender Pulszahl gleicher Energie langsamer erhöht. Die wachsende Kristallisationstiefe verursacht wegen der im Vergleich zu a-Si veränderten Materialeigenschaften (s. o.) eine abnehmende Erwärmung des noch amorphen Teils der Schicht. Die im Experiment bei Energien zwischen 30 und 70 mJ beobachteten Mischphasen sind dadurch zu erklären, daß bei 200 Pulsen dieser Energien nur die Oberfläche der Schicht kristallisiert werden konnte.

Auch der Einfluß der Substrattemperatur auf die Aufschmelztiefe wurde durch Simulationsrechnungen überprüft. Abb. 8.27 zeigt die Aufschmelztiefe der 250 nm dicken a-Si-Schicht (1. Puls) für eine Substrattemperatur von 0, 300 und 600°C. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Vergrößerung der Aufschmelztiefe, wobei dieser Effekt mit wachsender Pulsenergie stärker wird. Dieses scheinbar überraschende Resultat ist dadurch zu erklären, daß die durch eine homogene Bias-Temperatur in der Schicht gespeicherte Energie nur teilweise in ein weiteres Aufschmelzen umgesetzt werden kann. Die Gesamtenergie des aufgeschmolzenen Bereichs erhöht sich durch die Bias-Temperatur und kann zur Grenzfläche der flüssigen und der amorphen Phase diffundieren und in ein Aufschmelzen der Schicht umgesetzt werden. Auch die Bias-Temperatur in unmittelbarer Umgebung dieser Grenzfläche kann zu einem weiteren Aufschmelzen beitragen. Die tiefer in der Schicht gespeicherte Wärme hat jedoch keinen Einfluß, da sie nicht gegen den Temperaturgradienten zur Phasengrenzfläche gelangen kann.

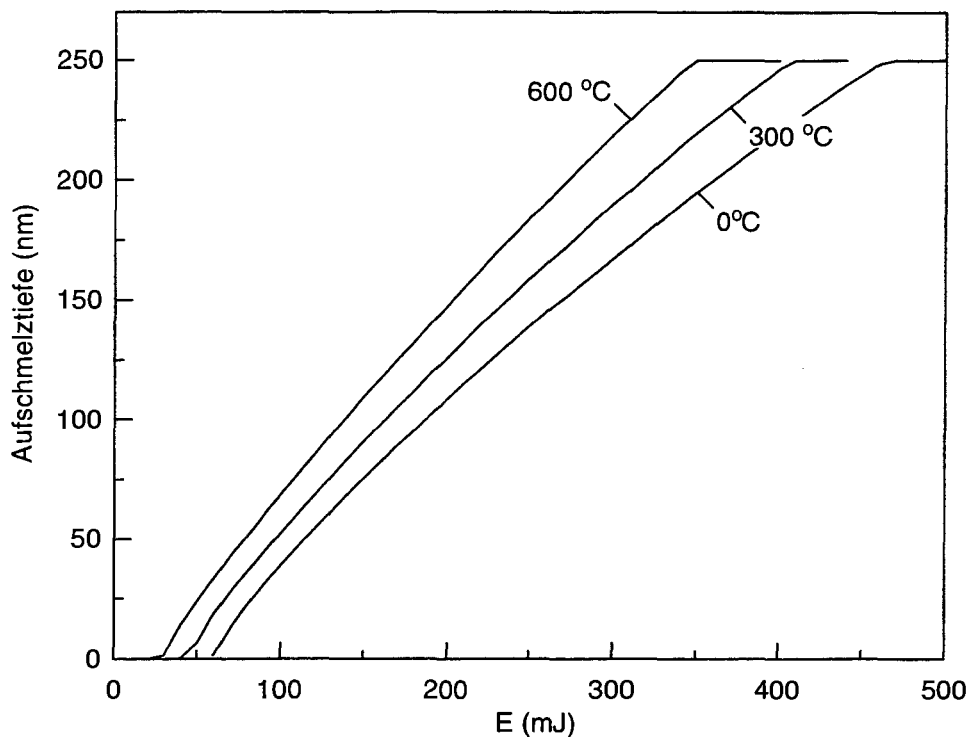


Abb. 8.27: Aufschmelztiefe einer 250 nm dicken *a*-Si-Schicht auf unendlich dickem Oxid (1. Puls) bei verschiedenen Proben Temperaturen ($\lambda=532$ nm).

Die Erhöhung der Aufschmelztiefe bei einer Proben temperatur von 300°C ist zu gering, um eine Veränderung der Linienbreiten in den Raman-Spektren zu erkennen (s. Abb. 8.21). In der Simulation erhöht sich bei einer Pulsenergie von 100 mJ bei 300°C die Aufschmelztiefe von 37 auf 51 nm im Vergleich zu 0°C. Eine Aufschmelztiefe von 50 nm wird aber auch bei 0°C und einer Energie von ca. 115 mJ erreicht. Dieser Energieunterschied liegt im Bereich der Meßgenauigkeit bei der Bestimmung der Laserpulsenergie. Daher können die in diesem Beispiel genannten Schichten in Abb. 8.21 nicht unterschieden werden. Bei höheren Energien ist der Effekt der Proben temperatur zwar größer, aber hier ist ohnehin keine große Energieabhängigkeit der Linienbreite zu beobachten. Bei der Laserkristallisierung mit Hilfe von Excimer-Lasern wurde bei Substrattemperaturen bis 400°C ebenfalls kein Einfluß der Temperatur auf die Schichteigenschaften beobachtet [82]. Anhand der Rechnungen läßt sich vermuten, daß eine Erhöhung der Bias-Temperatur vor allem bei dicken Schichten und hohen Laserenergien sinnvoll ist. In dickeren Schichten kann eine absolut gesehen größere Wärmemenge gespeichert werden, die bei einem tiefen Aufschmelzen der Schicht zu Erhöhung der Aufschmelztiefe beitragen kann.

Im Überlappungsbereich der beiden Energiefenster für 532 und 1064 nm in Abb. 8.21 zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den Linienbreiten. In XRD-Diffraktogrammen waren darüber hinaus ähnliche Peakbreiten zu beobachten. Unter der Voraussetzung, daß die

räumliche Variation der Spannungen in diesen Schichten vergleichbar ist (s. Kap. 8.1.2.1), können diese Beobachtungen auf vergleichbare Kristallitgrößen für 532 und 1064 nm zurückgeführt werden. Auf Grund der Überlegungen in Kap. 3.2 (vgl. Abb. 3.2) wären jedoch mit Hilfe von selektiver Vergrößerung von Kristalliten bei 1064 nm bessere strukturelle Eigenschaften zu erwarten gewesen als bei 532 nm. Die selektive Erwärmung von kristallinen Körnern in einer amorphen Matrix setzt einen höheren Absorptionskoeffizienten des kristallinen Materials voraus. Abb. 8.28 zeigt einen Vergleich der Absorptionskoeffizienten der anfangs amorphen Schichten vor und nach der Laserkristallisierung.

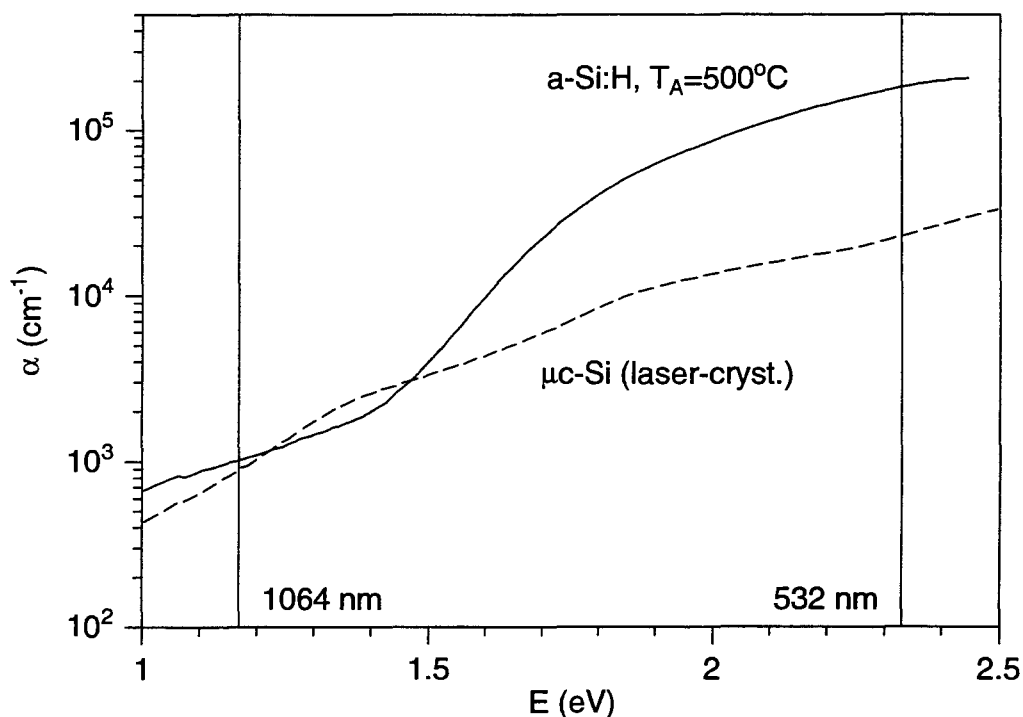


Abb. 8.28: Absorptionskoeffizient von wasserstoffreduziertem a-Si im Vergleich mit laserkristallisiertem $\mu\text{-Si}$.

Bei 1064 nm unterscheiden sich die Absorptionskoeffizienten im Gegensatz zu jenen in Abb. 3.2 kaum. Die Reduzierung des Wasserstoffgehaltes der Schichten vor der Laserkristallisierung verursacht eine höhere Defektkonzentration in den a-Si-Schichten (vgl. Kap 2.1). Diese führt zu einer erhöhten Absorption im Energiebereich der Bandlücke. Der Absorptionskoeffizient von laserkristallisiertem mikrokristallinem Silizium ist ebenfalls größer als bei wasserstoffreichem PECVD-gewachsenem Material. Die hohe Defektkonzentration wird durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bestätigt, in der sich ein Transport entlang von Korngrenzen andeutet. Der geringe Unterschied der Absorptionskoeffizienten bei 1064 nm verhindert die selektive Kristallisierung. Die

Temperung zur Reduzierung des Wasserstoffgehaltes ist jedoch notwendig, um die Ablation der Schichten zu vermeiden (s. Kap. 8.1.1). Möglicherweise existiert jedoch eine Wasserstoffkonzentration zwischen den hier untersuchten Werten von unter 1 % und 7-8 %, bei der sowohl die Kristallisations- unter der Ablationsschwelle liegt, als auch der Unterschied der Absorptionskoeffizienten im nahen IR eine selektive Kristallisierung erlaubt.

Das Energieintervall für die 250 nm dicken bei $\lambda=1064$ nm kristallisierten Schichten liegt bei ca. zweifach höheren Energien als das für die 532 nm-Serie. Eine Verschiebung der Kristallisierungsenergien war auf Grund der unterschiedlichen Absorptionen bei den verschiedenen Wellenlängen zu erwarten. Ein Vergleich der linearen Absorptionskoeffizienten $\alpha(532\text{ nm})\cong 10^5\text{ cm}^{-1}$ und $\alpha(1064\text{ nm})\cong 10^3\text{ cm}^{-1}$ für defektreiches wasserstoffarmes Material (s. Abb. 8.28) würde aber eine wesentlich höhere Energieverschiebung verursachen. Daher ist wahrscheinlich, daß nichtlineare Effekte eine wesentliche Rolle bei der Lichtabsorption während der Laserkristallisierung bei $\lambda=1064$ nm spielen. Diese nichtlineare Lichtabsorption wird vermutlich durch Effekte hervorgerufen wie 2-Photonen-Absorption, nichtparabolische Anteile bei den Gitterschwingungen, und schließlich die Erzeugung freier Ladungsträger, die ihrerseits zu einer Absorption bei Energien im Bereich der Bandlücke führen.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen wurde ein mittlerer Absorptionskoeffizient während des Laserpulses vor dem Aufschmelzen der Schicht bestimmt. Im Experiment wurden die 250 nm dicken Schichten ab einer Pulsenergie von 400 mJ aufgeschmolzen und kristallisiert. Da eine solche Schicht mit einem linearen Absorptionskoeffizienten von 10^3 cm^{-1} nur 2.5 % der eingekoppelten Energie absorbiert, wird die Schicht nur bis zu einer Temperatur von etwa 120°C erwärmt. Auch bei 1064 nm wird die Pulsenergie vermutlich auf Grund der bereits diskutierten Punkte im Experiment unterschätzt. Unter der Annahme einer ähnlichen Diskrepanz wie bei 532 nm um den Faktor 1.5 würden die im Experiment gemessenen 400 mJ in der Simulation einer Energie von 600 mJ entsprechen. Doch auch bei 600 mJ würde die Schicht nur auf 180°C erwärmt. Erst eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten um den Faktor 7 auf $7\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ führt zu einem Aufschmelzen der Schicht. Diese zum Aufschmelzen der Schicht erforderliche Erhöhung des Absorptionskoeffizienten ist in der Rechnung relativ genau definiert, da ein Absorptionskoeffizient von $6\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ nur zu einer Erwärmung der Schicht auf 1050°C führt. Bei einer simulierten Pulsenergie von 400 mJ wäre eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten um den Faktor 10 erforderlich. Für a-Si:H wurde bereits von Rieger et al. [83] eine nichtlineare optische Defektabsorption bei der Bestrahlung mit Nd-YAG-Laserpulsen einer Anregungswellenlänge von 1064 nm beobachtet. Der dort gefundene Anstieg des Absorptionskoeffizienten war abhängig von der Pulsenergie. Bei einer Energiedichte von 1.5 mJ/cm^2 stieg der Absorptionskoeffizient für undotiertes Material um den Faktor 1.2 gegenüber dem linearen Wert an. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten

Pulsenergien sind um 2 Größenordnungen höher. Außerdem sind die hier verwendeten Schichten wasserstoffreduziert (vgl. Kap. 7.2.1 und 8.1.1) und besitzen somit eine höhere Defektkonzentration als a-Si:H. Daher ist der hier beobachtete Effekt wesentlich stärker als bei Rieger et al.

Im Gegensatz zu der Laserkristallisierung bei 532 nm existiert bei 1064 nm eine scharf definierte Kristallisationsschwelle. Im Experiment wurde in Schichten, die mit 400 mJ Pulsenergie bei 1064 nm kristallisiert wurden, keine amorphe Phase mehr nachgewiesen. Bei geringfügig niedrigeren Energien blieben die Schichten vollständig amorph. Eine Mischphase wie bei 532 nm wurde nie beobachtet. Der Grund für diesen Unterschied liegt in den bei 1064 nm auftretenden nichtlinearen Effekten bei der Lichtabsorption. Bei 1064 nm beträgt der mittlere Absorptionskoeffizient für amorphes Silizium nach den oben genannten Abschätzungen $7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, derjenige des aufgeschmolzenen Materials liegt jedoch um etwa zwei Größenordnungen höher. Daher stellt ein Aufschmelzen der Schichtoberfläche trotz der erhöhten Reflektivität durch die starke Erhöhung der Absorption einen weiteren selbstverstärkenden Effekt für die Erwärmung der Schicht dar. Entweder wird die Schicht vollständig aufgeschmolzen, oder es ist keine Kristallisierung zu beobachten.

Diese Effekte sind auch die Ursache für die in Abb. 8.23 gezeigten signifikanten Unterschiede in der Oberflächenmorphologie. Bei $\lambda=532 \text{ nm}$ fallen lokale laterale Temperaturgradienten z. B. durch Inhomogenitäten im Laserstrahlprofil nicht ins Gewicht. Es bilden sich Wachstumsfronten aus, welche ausgehend von der Substratgrenzfläche eine Kristallisation normal zur Schicht verursachen. Daher tritt kaum laterale Materialdiffusion auf, wodurch eine relativ glatte Schichtoberfläche entsteht.

Bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm spielen dagegen geringe laterale Temperaturunterschiede wegen der selbstverstärkenden Effekte eine wesentliche Rolle. Solche Temperaturgradienten können durch Fluktuationen im Strahlprofil des Nd-YAG-Lasers (s. Kap. 7.1.1) auftreten. Wegen der starken Abhängigkeit der eingekoppelten Laserenergie von der Schichtdicke bei 1064 nm (s. Abb. 8.19 in Kap. 8.1.2.1d) auf Grund von Interferenzeffekten genügt auch eine geringe Variation der Schichtdicke, um eine inhomogene Erwärmung der Schicht zu verursachen. Dies führt zu einer lokalen Erhöhung des Absorptionskoeffizienten. Diese Bereiche absorbieren dann stärker als ihre Umgebung und die lateralen Temperaturgradienten in der Schicht werden noch größer. Wird die Schicht an dieser Stelle aufgeschmolzen, so verstärkt sich der Effekt weiter. Die durch die selbstverstärkenden Effekte hervorgerufenen großen lateralen Temperaturgradienten führen dazu, daß die Kristallisationsfronten in der Siliziumschicht auch lateral verlaufen. Da die Dichte von kristallinem Silizium mit 2.33 g/cm^3 etwas niedriger ist als diejenige von flüssigem Material von 2.42 g/cm^3 , schiebt die Kristallisationsfront einen Teil des noch

flüssigen Materials vor sich her. Wenn solche Fronten beim Abkühlen an einem Punkt zusammenlaufen, führt dies zu einer Verdickung der Schicht in diesem Bereich. Dieser laterale Materialtransport erzeugt die in Abb. 8.23a und 8.24 beobachteten Oberflächenspitzen. Die Effekte eines lateralen Temperaturgradienten wurden von Sameshima [84] durch Aufschmelzen von flachen Siliziuminseln auf Quarzsubstraten mit Hilfe eines Excimer-Lasers untersucht. Dabei zeigte sich, daß eine Verdickung der Schicht an den Stellen am größten ist, an denen die Temperatur bis zum Ende des Erstarrungsvorgangs am höchsten blieb. Die Peaks auf der Oberfläche der hier untersuchten laserkristallisierten Schichten lassen sich ebenfalls als lokale Bereiche höherer Temperatur interpretieren. Diese Bereiche müssen als letzte erstarren. Dies erklärt, weshalb die Peaks einen Teil größerer darunterliegender Kristallite bilden, welche in diese Schichtverdickungen hineingewachsen sind (vgl. Abb. 8.24).

Die laterale Materialdiffusion bei langer Aufschmelzdauer für 1064 nm Anregungswellenlänge führt auch zu einem Abbau von Dehnungsspannungen in den kristallisierten Schichten, die wegen der in Kap. 8.1.2.1 genannten Gründe nicht berechnet werden konnten. Bei $\lambda=532$ nm sind die Spannungen in den Filmen wesentlich größer, wie die Verschiebung der TO-Mode zu 2 cm^{-1} niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu der 1064 nm-Serie in Abb. 8.22 zeigt. Für beide Anregungswellenlängen ergibt sich eine bereits in Kap. 8.1.2.1 diskutierte Reduktion der Dehnungsspannung mit zunehmender Laserenergie. Der bei 532 nm Anregungswellenlänge beobachtete Trend der Verbreiterung der Raman-Linie in Abb. 8.21 setzt sich verstärkt für die Schichten fort, welche bei 1064 nm kristallisiert wurden. Eine mögliche Abnahme der Kristallitgröße bzw. ein Anwachsen der Inhomogenität der Spannungen in den Schichten bei hohen Energien wurde bereits in Kap. 8.1.2.1 diskutiert.

Die Unterschiede, welche sich für die maximal zu kristallisierende Schichtdicke bei 1064 bzw. 532 nm ergeben, liegen ebenfalls in den stark unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten für die beiden Wellenlängen begründet. Während sich Schichten einer Dicke bis zu 800 nm bei $\lambda=1064$ nm vollständig kristallisieren lassen, ist dies bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm nur bis zu Schichtdicken von 500 nm möglich. Die 720 nm dicke Schicht in Abb. 8.25, welche mit 532 nm-Pulsen bestrahlt wurde, konnte nicht durchkristallisiert werden. Sie zeigt sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Dabei sind die Grenzen zwischen diesen Zonen nicht scharf definiert, da die Kristallisationstiefe wegen der Inhomogenität des Laserstrahls variiert. Das Streifenmuster ist vermutlich durch Interferenzeffekte zustande gekommen. Wegen der starken Lichtabsorption des amorphen Siliziums können diese Interferenzen jedoch nicht durch die Schichtbegrenzungen selbst entstanden sein. Möglicherweise hat die Abdeckscheibe des evakuierbaren Probenhalters trotz ihrer Antireflexbeschichtung Reflexionen verursacht. Die Risse in der Schicht sind durch die oben beschriebenen starken Dehnungsspannungen bei $\lambda=532$ nm zustande gekommen, die bei dieser Schichtdicke zu groß werden.

8.1.2.3 Einfluß der Substrate

Die für die Laserkristallisierung verwendeten a-Si-Schichten wurden entweder auf Corning-Glas- oder Quarzsubstraten abgeschieden (vgl. Kap. 7.2.1). Corning-Glas ist ein preiswertes Standardsubstrat für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen und wurde daher im Rahmen dieser Untersuchungen verwendet. Wegen seiner geringen Temperaturbeständigkeit (s. u.) kommt es jedoch während der Laserkristallisierung zu Verunreinigungen der Siliziumschichten durch Substratatome. Um den Einfluß solcher Verunreinigungen bei systematischen Untersuchungen auszuschließen, wurden bei einigen Proben Quarzsubstrate verwendet. Ferner wurden Experimente mit Diffusionsbarrieren durchgeführt.

8.1.2.3e Ergebnisse

Corning-Glas vom Typ 7059 ist ein Barium-Borosilikatglas und besteht aus 49 % SiO_2 , 25 % BaO , 15 % B_2O_3 , 10 % Al_2O_3 sowie 1 % As_2O_3 . Es zeigt eine Temperaturbeständigkeit bis zu etwa 600°C [28]. Das verwendete Quarzglas vom Typ Herasil dagegen besteht bis auf Fremdelementkonzentrationen im ppm-Bereich nur aus Silizium und Sauerstoff. Es besitzt eine Erweichungstemperatur von 1730°C und eine kurzzeitige max. Gebrauchstemperatur von 1300°C [85]. Raman-Spektren von Schichten auf Corning- und Quarzglas, welche unter gleichen Bedingungen hergestellt und laserkristallisiert wurden, zeigen keine nachweisbaren Unterschiede. Siliziumschichten auf Corning-Glas wurden jedoch während der Laserkristallisation stark durch die oben genannten Beimischungen des Glases verunreinigt.

Abb. 8.29 zeigt ein unter Sauerstoffbeschuß gemessenes SIMS-Profil (vgl. Kap. 6.5) einer bei 1064 nm kristallisierten 466 nm dicken Schicht aus Kap. 8.1.2.1 (vgl. Abb. 8.6). Aufgetragen ist die Zählrate für verschiedene Elemente bzw. Verbindungen gegen die Sputterzeit. Die Verbindung SiO bildet sich unter Sauerstoffbeschuß der Siliziumschicht. SiO wurde als Matrixspezies gewählt, da die Detektion von atomarem Silizium für den Channeltron-Detektor zu unverträglich hohen Zählraten führen würde. Die Zählraten an der Schichtoberfläche sind links zu erkennen. Nach etwa 8 min Sputterzeit fallen die Signale stark ab. Nach dieser Zeit war die mikrokristalline Siliziumschicht abgetragen und das elektrisch isolierende Substrat erreicht. Eine Aufladung der Probe macht dann die Detektion von Sekundärionen unmöglich.

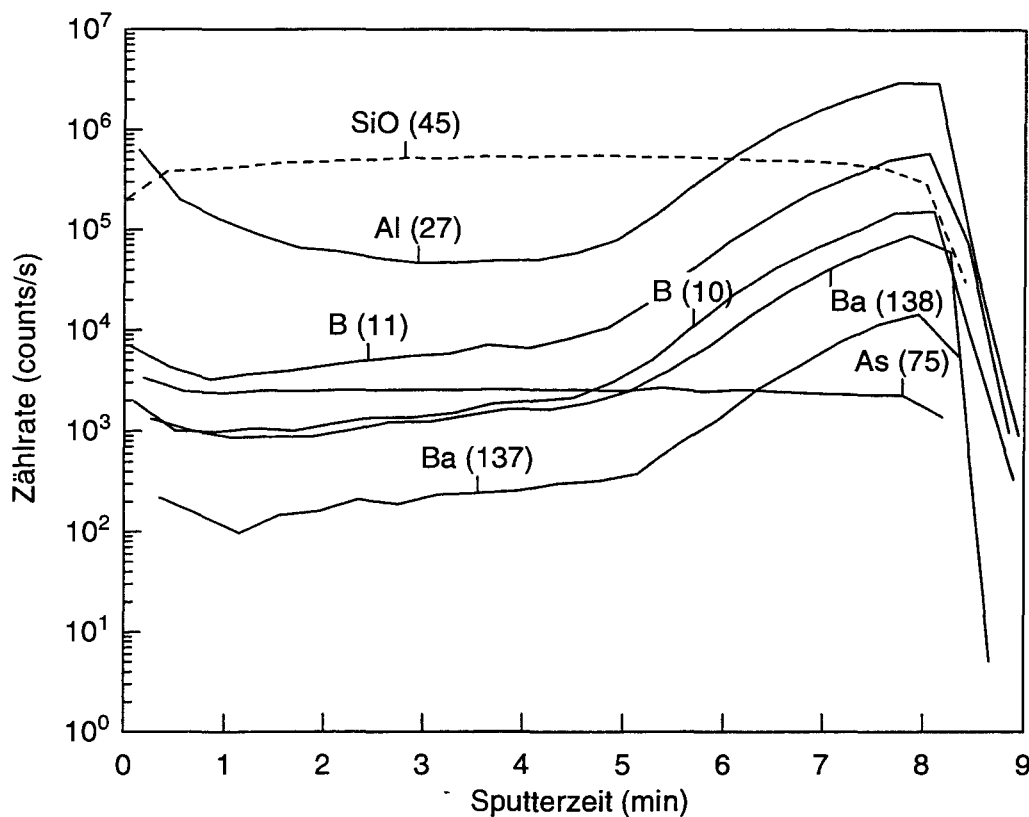


Abb. 8.29: SIMS-Profil einer 466 nm dicken laserkristallisierten Schicht auf Corning-Glas ($\lambda=1064$ nm, $E=400$ mJ). Neben den Elementen bzw. Verbindungen sind die jeweiligen Massenzahlen angegeben.

Die verschiedenen Zählraten können nicht auf der Skala miteinander verglichen werden. Die Empfindlichkeitsfaktoren der einzelnen Elemente müssen berücksichtigt werden, um deren absolute Konzentration in der laserkristallisierten Schicht bestimmen zu können. An der Substratgrenzfläche zeigt sich eine starke Verunreinigung der Schicht vor allem durch Bor und Aluminium. Auch Barium ist deutlich nachweisbar, während die gemessene Arsenkonzentration dem Signaluntergrund entspricht. Der Empfindlichkeitsfaktor von Bor wurde durch die Messung von Standardproben bestimmt. Aus dem Verhältnis der Intensität des Bor-Signals zum Matrixsignal kann der Borgehalt in der Schicht bestimmt werden. Die höchste Borkonzentration nahe an der Substratgrenzfläche liegt bei 1-2 %. Für die Konzentrationen von Aluminium und Barium an der Grenzfläche zum Substrat wurden grobe Abschätzungen anhand von Literaturdaten der Empfindlichkeitsfaktoren [86] vorgenommen. Sie beträgt für Aluminium etwa 0.2-0.3 % und für Barium 20-50 ppm. Allerdings ist auf Grund der Schichtrauigkeit eine Überschätzung der Verunreinigungen an der Substratgrenzfläche möglich (vgl. Kap. 8.1.2.3d). Die Konzentration dieser Elemente nimmt mit zunehmender Entfernung von der Substratgrenzfläche ab. Besonders hoch bleibt die Konzentration der Verunreinigungen bis zu einer Distanz zum Substrat von ca. 100 nm. Auch

im Bereich der Schichtoberfläche deutet sich eine erhöhte Konzentration von Verunreinigungen an.

Die Schichten, welche auf Corning-Glas und Quarz kristallisiert wurden, unterscheiden sich auch hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens. In Abb. 8.30 ist exemplarisch der mit Hilfe von PDS (vgl. Kap. 6.6) gemessene Absorptionskoeffizient zweier bei 1064 nm kristallisierter Schichten aufgetragen. Diese unterscheiden sich nur durch ihr Substrat. Die Schichtdicke beträgt 250 nm. Es ist ein höherer Absorptionskoeffizient der mikrokristallinen Schicht auf Corning-Glas im Vergleich zu jener auf Quarz zu erkennen. Im nahen IR unterscheiden sich die Absorptionskoeffizienten am deutlichsten (etwa um einen Faktor 2). Dies deutet auf eine höhere Verunreinigung der Schichten auf Corning-Glas hin (vgl. Diskussion).

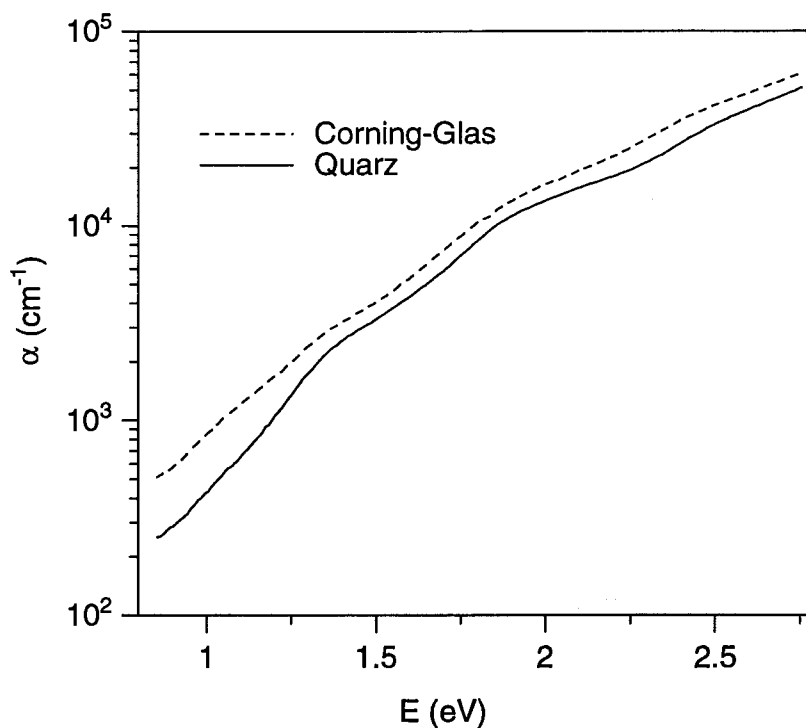


Abb. 8.30: Absorptionskoeffizient zweier laserkristallisierter Siliziumschichten auf Corning-Glas bzw. Quarz ($\lambda=1064$ nm, $E=440$ mJ, $d=250$ nm).

Um die Eindiffusion von Substratverunreinigungen aus dem Corning-Glas in die Schichten zu vermeiden und gleichzeitig ein preiswertes Substrat verwenden zu können, welches die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen attraktiv macht (s. Kap 1 bzw. Kap. 3.1), wurden Experimente mit Diffusionsbarrieren durchgeführt. Dazu wurde Siliziumdioxid bzw. Siliziumnitrit in verschiedenen Schichtdicken auf Corning-Glas deponiert. Die SiO_2 -

Beschichtung wurde durch MBE (vgl. Kap. 4.2), die Beschichtung des Corning-Glases mit SiN durch PECVD (s. Kap. 4.1) realisiert.

Amorphe Siliziumschichten einer Dicke von 720 nm wurden bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm laserkristallisiert. Als Substrat wurde Corning-Glas ohne und mit einer 200 nm dicken SiO₂-Diffusionsbarriere verwendet. Ansonsten unterschieden sich die Herstellungsparameter der kristallisierten Schichten nicht. Bei Energien unterhalb von 1.2 eV lag der mit Hilfe von PDS gemessene Absorptionskoeffizient bei der Verwendung einer SiO₂-Diffusionsbarriere deutlich unter demjenigen der Schicht, welche direkt auf Corning-Glas deponiert wurde.

Die auf einer SiO₂-Diffusionsbarriere deponierten laserkristallisierten Schichten zeigen jedoch eine wesentlich größere Oberflächenrauigkeit als vergleichbare Schichten direkt auf Corning-Glas. Diese starke Rauigkeit ließ eine quantitative Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aus den PDS-Messungen wie in Abb. 8.30 nicht zu. Außerdem bilden sich bevorzugt Löcher. Abb. 8.31 zeigt eine solche Schicht in einer Durchlicht-Mikroskopaufnahme. Die 720 nm dicke Schicht wurde bei 1064 nm kristallisiert. Die Dicke der SiO₂-Diffusionsbarriere betrug 200 nm. Die starken Modulationen der Oberfläche und einige Löcher mit einem Durchmesser von ca. 2 µm sind deutlich zu erkennen.

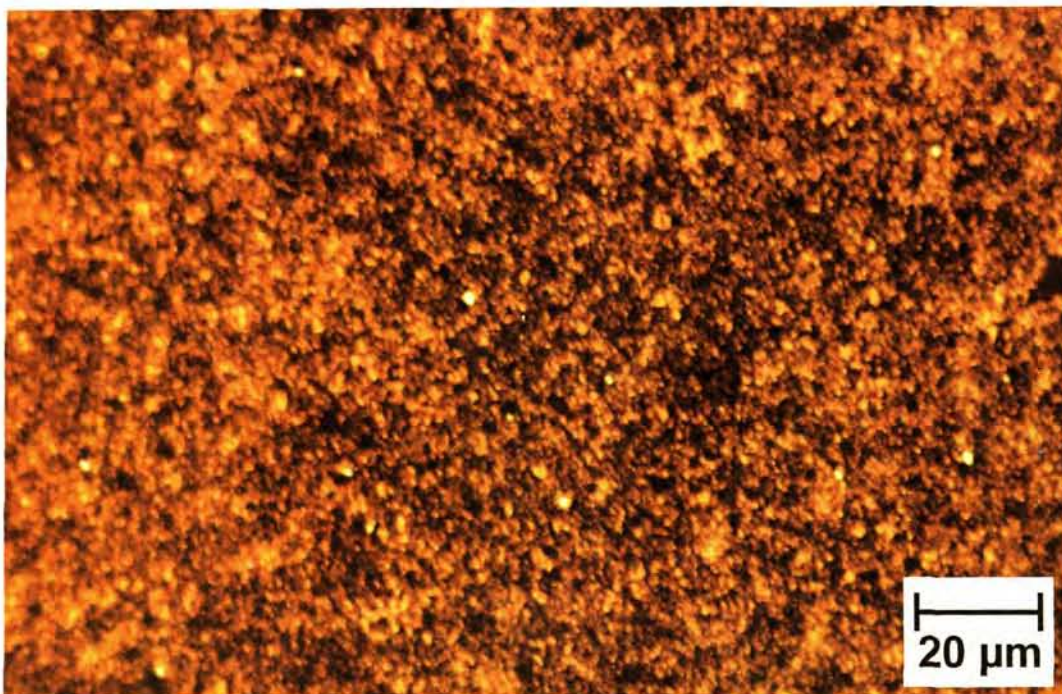


Abb. 8.31: Durchlicht-Mikroskopaufnahme einer 720 nm dicken Siliziumschicht auf einer SiO₂-Diffusionsbarriere ($d=200$ nm), die bei $\lambda=1064$ nm kristallisiert wurde ($E=300$ mJ).

Die Schichten auf SiN-Diffusionsbarrieren sind zum großen Teil bereits während der vor der Laserkristallisation durchgeführten Temperung bei 500°C (vgl. Kap. 7.2.1) abgeplatzt. Dabei bildete sich eine hohe Dichte von Löchern, welche die Proben unbrauchbar machte und eine weitere Prozessierung nicht erlaubte. Die Dicke der SiN-Diffusionsbarrieren betrug 100, 200, 400 und 800 nm.

8.1.2.3d Diskussion

Die Verunreinigungen der Siliziumschichten durch die Laserkristallisierung vor allem mit Bor und Aluminium aus den Corning-Glas-Substraten wird durch die geringe Temperaturbeständigkeit dieses Substrates von nur etwa 600°C verursacht [28]. Eine Kristallisierung bei der jeweils optimalen Laserenergie ist mit einem vollständigen Aufschmelzen der Schicht bis zum Substrat verbunden. Das heißt, daß direkt an der Substratgrenzfläche die Temperatur mindestens bei etwa 1150°C liegt, der Schmelztemperatur von amorphem Silizium [37]. Das Corning-Glas wird zumindest in einem schmalen Bereich an der Grenzfläche zur Schicht flüssig und die Substratbeimischungen wie Bor und Aluminium können weit in die kurzzeitig flüssige Siliziumschicht hineindiffundieren. Ein Konzentrationsprofil von Atomen verbreitert sich bei einer Aufschmelzdauer t_s um

$$L = 2\sqrt{Dt_s} \quad (8.1)$$

[5]. Da die Diffusionskoeffizienten in einer Schmelze etwa $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ betragen, aber in Festkörpern nur zwischen 10^{-9} und $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen [5], findet im wesentlichen nur eine Materialdiffusion vom Substrat in die Schicht statt, wenn diese an der Grenzfläche aufgeschmolzen ist. Wegen (8.1) ist damit die Profilverbreiterung in einem Festkörper um ca. 3 Größenordnungen geringer.

Das SIMS-Profil in Abb. 8.29 zeigt eine Verunreinigung einer 466 nm dicken Siliziumschicht, die bei 1064 nm kristallisiert wurde, bis zu einer Entfernung von etwa 100 nm zur Substratgrenzfläche. Anhand der durchgeführten Simulationsrechnungen ist bei $\lambda=532 \text{ nm}$ davon auszugehen, daß bei der Größenordnung der hier verwendeten Pulsenergien die Schicht nur während des ersten Pulses vollständig bis zur Substratgrenzfläche aufgeschmolzen wird. Die Zeitspanne, in der die Schicht an der Substratgrenzfläche aufgeschmolzen war, lag für verschiedene Simulationsparameter zwischen 30 und 100 ns. Reflexionsmessungen an der Substratgrenzfläche ergaben eine Aufschmelzdauer in diesem Bereich von ca. 50 ns [87]. Bei 1064 nm läßt sich auf Grund der selbstverstärkenden Effekte (vgl. Kap. 8.1.2.2) schwer

abschätzen, ob auch bei den nachfolgenden Pulsen ein Aufschmelzen bis zur Substratgrenzfläche erfolgt.

Mit einem Diffusionskoeffizienten von $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt sich für eine Aufschmelzdauer von 30 ns eine Profilverbreiterung um 35 nm, bei 50 ns von 45 nm und bei 100 ns von 65 nm. Falls die Schicht bei jedem Puls 50 ns lang an der Grenzfläche aufgeschmolzen worden wäre, so müßte die gesamte Aufschmelzzeit in diesem Bereich bei 200 Pulsen zu $1 \mu\text{s}$ addiert werden. Gleichung 8.1 liefert dann eine Profilverbreiterung um 200 nm, die aber in Abb. 8.29 nicht beobachtet wird. Die in den SIMS-Profilen zu erkennenden Konzentrationen von Fremdatomen im Bereich der Substratgrenzfläche sind auf Grund der Rechnungen und Simulationen kein Artefakt, das durch die Schichtrauhigkeit hervorgerufen wurde (s. u.). Die berechneten Profilverbreiterungen stimmen etwa mit der beobachteten Verunreinigungstiefe von 100 nm überein.

Eine Überschätzung der Profilverbreiterungen sowie der maximalen Konzentrationen an der Grenzfläche zum Substrat (z. B. 1-2 % Bor) in den SIMS-Messungen kann dennoch wegen der Schichtrauhigkeit erfolgen. Durch den Sauerstoffbeschuß während der SIMS-Messung wird das Substrat an den dünneren Stellen der Schicht zuerst freigelegt. Es können sich Löcher bilden, aus denen bereits Sekundärionen aus dem Glassubstrat emittiert werden, bevor es zu einer Aufladung des Substrats und damit zu einer Unterbrechung der Detektion von Sekundärionen kommt. Corning-Glas ist ein guter Isolator, so daß aus dem Zentrum größerer freigelegter Flächen keine Ladungsträger mehr bis zu einem leitenden Stück der verbliebenen Schicht diffundieren können. Es wird ein zu hohes Potential aufgebaut, um Sekundärionen detektieren zu können. In den Randbereichen oder bei sehr kleinen Löchern können die Ladungsträger jedoch die leitende Schicht noch erreichen. Anhand der Abschätzungen (s. o.) ist jedoch davon auszugehen, daß dieser Effekt relativ gering ist. Die leicht erhöhten Signale von Aluminium, Bor und Barium an der Schichtoberfläche werden durch Kontaminationen der Probe an Luft verursacht [88].

Die Verunreinigung der Schichten auf Corning-Glas wie z. B. durch Bor und Aluminium erzeugen Defekte und freie Ladungsträger, welche eine erhöhte Absorption vor allem in der Bandlücke verursachen. Dies schlägt sich in dem höheren Absorptionskoeffizienten der mikrokristallinen Schichten auf Corning-Glas im Vergleich zu den auf Quarzsubstraten kristallisierten Schichten nieder. Die leichten Unterschiede in den Absorptionskoeffizienten bei Energien oberhalb der Bandlücke von 1.2 eV liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Um eine Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch den Substrateinfluß zu vermeiden, wurden für alle elektrisch zu untersuchenden Schichten Quarzsubstrate verwendet.

Die Eigenschaften der Schichten auf Corning-Glas und auf Quarz unterscheiden sich in den Raman-Spektren nicht signifikant. Untersuchungen von laserkristallisierten stark dotierten a-Si-Schichten durch Compaan et al. [89] ergaben einen Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerkonzentration und den Raman-Spektren. Für Bor-dotierte Schichten konnte ein Einbau von 10^{21} Bor-Atomen pro cm^3 in das Silizium-Gitter durch Raman-Spektroskopie beobachtet und bestimmt werden. Diese Bor-Konzentrationen liefern annähernd auch hier die SIMS-Messungen an den Grenzflächen zum Corning-Glas-Substrat. Ein wesentlicher Punkt für den nicht beobachteten Substrateinfluß ist, daß die Raman-Spektren bei einer Laserwellenlänge von 488 nm gemessen wurden. Aus Abb. 8.28 läßt sich für diese Wellenlänge ein Absorptionskoeffizient von ca. $3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Unter dieser Voraussetzung tragen die 50 nm im Bereich des Substrats der gemessenen 250 nm dicken Schicht nur etwa zu 15 % zum Raman-Spektrum bei. Daher fällt die eventuelle Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften im Bereich der Substratgrenzfläche für die gesamte Raman-Messung wenig ins Gewicht. Außerdem liefert das SIMS-Profil keine Informationen darüber, ob alle Fremdatome tatsächlich in das Silizium-Gitter eingebaut wurden und somit das Raman-Spektrum beeinflussen können.

Die Untersuchungen der Schichten, welche auf SiO_2 -Diffusionsbarrieren kristallisiert wurden, ergaben eine meßbare Verringerung des Absorptionskoeffizienten im nahen IR, also im Bereich der Bandlücke. Dies deutet auf eine Reduzierung der Verunreinigungen aus dem Corning-Glas hin. Allerdings nimmt die Oberflächenrauigkeit und die Tendenz zur Bildung von Löchern im Vergleich stark zu. Die durch Verdampfen von SiO_2 -Perlen aufgetragenen SiO_2 -Schichten sind vermutlich stark porös. Es ist nicht sicher, daß die Stöchiometrie dieser Schichten tatsächlich 1:2 beträgt. Dies könnte eine Herabsetzung des Schmelzpunktes der Oxidschichten bewirken. Ein Aufschmelzen der Siliziumschicht an der Grenzfläche zu den porösen SiO_2 -Schichten könnte daher die in Abb. 8.31 dargestellte raue Oberfläche verursacht haben.

Die Haftung der Siliziumschichten auf SiN-Diffusionsbarrieren oder der SiN-Schichten auf Corning-Glas war zu schlecht, um ein Abplatzen der Schichten während der Temperung zur Reduzierung des Wasserstoffgehaltes zu verhindern. Der in die SiN-Schichten bei der Herstellung mittels PECVD eingebaute Wasserstoff könnte das Abplatzen der Schichten verursacht haben. Außerdem ist bekannt, daß PECVD-gewachsene SiN-Schichten auf kristallinen Siliziumsubstraten verspannt sind und daß diese Spannungen durch eine nachfolgende Temperung zunehmen [90]. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium ($2,3 \cdot 10^{-6} / \text{K}$) und Corning-Glas ($5,01 \cdot 10^{-6} / \text{K}$) [28] in der gleichen Größenordnung liegen, könnte dieser Effekt auch hier eingetreten sein und ein Abplatzen der Schichten verursacht haben.

8.1.2.4 cw-Laserkristallisierung

Da eine Kristallisierung amorpher Siliziumschichten durch Bestrahlung mit kurzen Laserpulsen in der Regel mit einem Aufschmelzen der Schichten verbunden ist, wurden Untersuchungen an cw-laserkristallisierten Filmen durchgeführt. Eine cw-Laserbestrahlung führt i. a. zu einer reinen Festphasenkristallisierung (s. Kap. 5, Abb. 5.1). Diese ist auf Grund der wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten im Festkörper verglichen mit der flüssigen Phase interessant (s. Kap. 1, 3.2 und 8.1.2.3). Daher lassen sich z. B. die in Kap. 8.1.2.3 beobachteten Verunreinigungen der Schichten durch Substratatome verringern. Auch die Kristallisierung mehrerer Schichten in einem Prozeßschritt ist denkbar. Im Gegensatz zu Kristallisierung im Rohofen bildet sich ein Temperaturgradient aus, durch den das Substrat weniger geschädigt wird.

8.1.2.4e Ergebnisse

Für die cw-Laserkristallisierung wurde ein Argon-Ionenlaser (s. Kap. 6.1) mit einer Laserwellenlänge von 488 nm verwendet. Der Laserstrahl wurde mittels einer Linse auf die Proben fokussiert. Der Spotdurchmesser betrug ca. 260 μm . Das der Kristallisierung dienende Laserlicht wurde bei den angegebenen Leistungen gleichzeitig zu Raman-Messungen verwendet.

Abb. 8.32 zeigt die Raman-Spektren einer 720 nm dicken Schicht auf Corning-Glas exemplarisch für die ersten 7 Minuten der Laserkristallisierung. Zu jeder vollen Minute der Bestrahlungsdauer wurde für jeweils 10 s ein Raman-Spektrum der Schichten bei der jeweiligen Laserleistung aufgenommen. An jedem Spektrum ist die aktuelle Bestrahlungsdauer angezeigt. Die Leistungsdichte der Laserstrahlung betrug während der ersten Minuten ca. 300 W/cm^2 . Dies entspricht etwa der Kristallisationsschwelle, da die Leistung so lange erhöht wurde, bis die Kristallisierung bei diesem Wert einsetzte. Vor der Laserbestrahlung ist nur die breite Linie des amorphen Materials zu erkennen. Bereits nach einer Minute beginnt die Linie der TO-Mode von kristallinem Silizium zu wachsen. Deren integraler Anteil am Spektrum wächst bei zunehmender Kristallisierungsdauer an, während der Anteil des amorphen Materials kontinuierlich abnimmt.

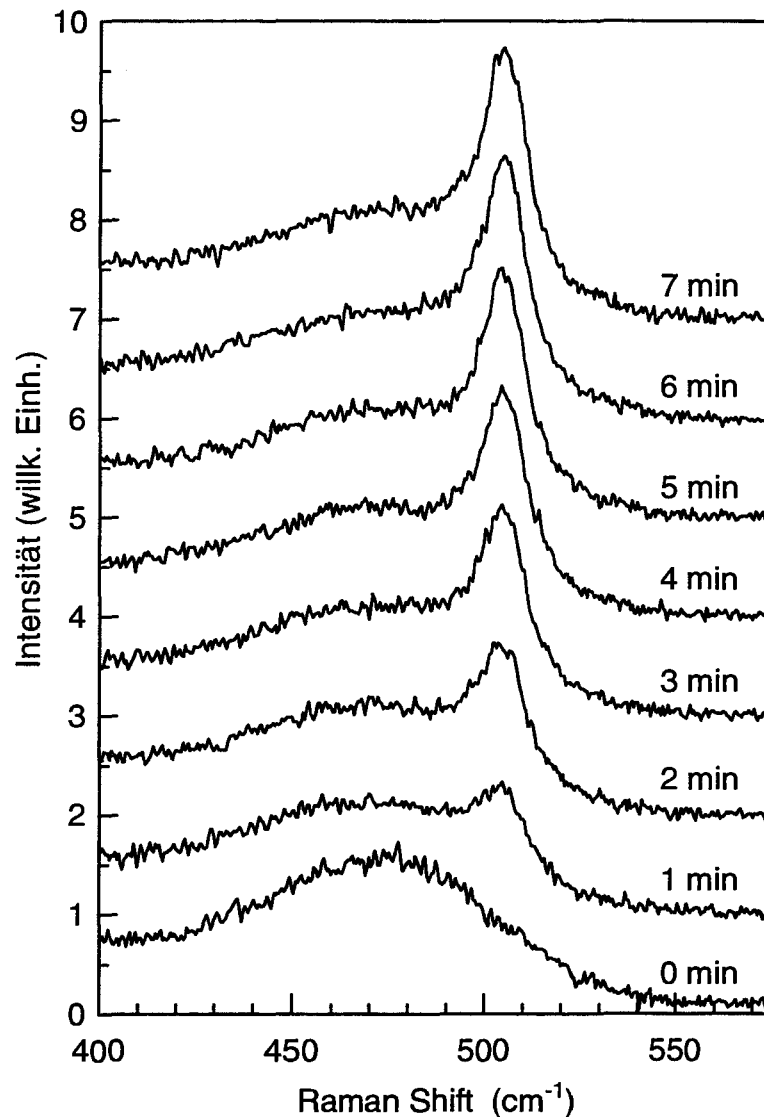


Abb. 8.32: Raman-Spektren einer Siliziumschicht ($d=720\text{ nm}$), die bei 488 nm cw-laserkristallisiert wurde ($P/A=300\text{ W/cm}^2$).

Um ein qualitatives Maß für die fortschreitende Kristallisierung bzw. ein relatives Maß für den kristallinen Volumenanteil in der Schicht zu erhalten, wurde ein Index eingeführt. Dieser Index vergleicht einen festgelegten kristallinen Anteil der Spektren mit einem amorphen. In Abb. 8.33 wird die (willkürliche) Definition des Index spezifiziert. Dabei wurde der mit „a“ bezeichnete Bereich als amorpher und der Bereich „c“ als kristalliner Anteil festgelegt. Der Mittelwert aus „c“ wurde durch den Mittelwert aus „a“ dividiert. Der zu kleinen Wellenzahlen ansteigende Untergrund, der durch eine Überlagerung des Raman-Spektrums mit der Rayleigh-Streuung entsteht, wurde vor der Berechnung des Kristallisationsindex abgezogen.

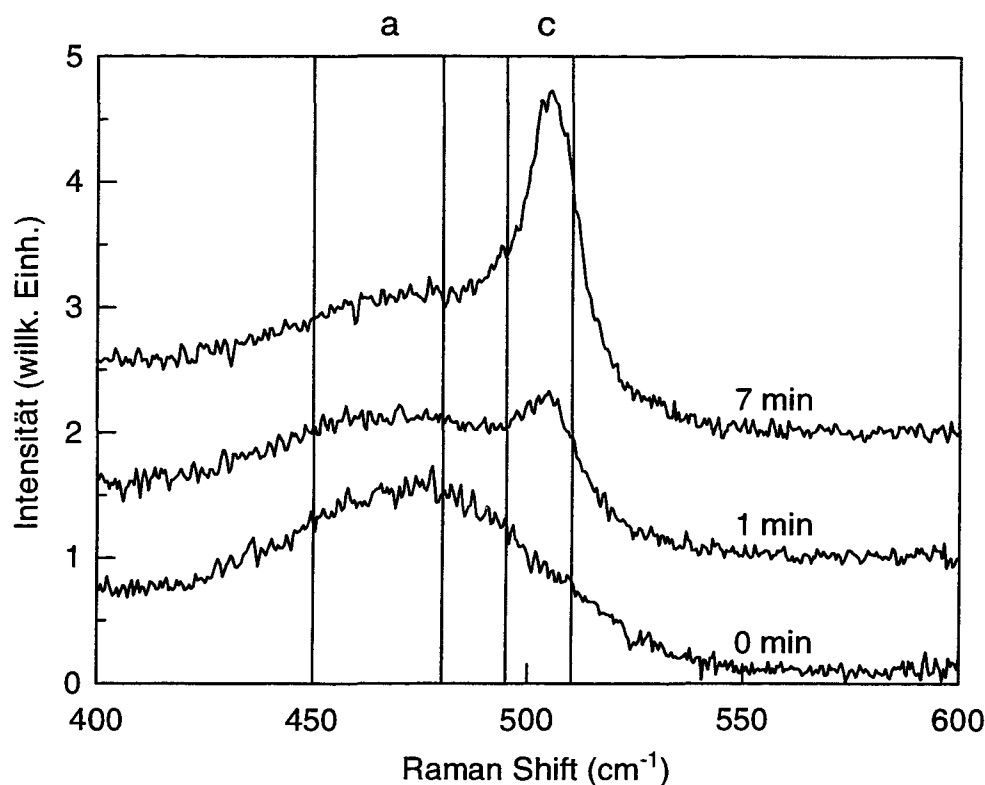


Abb. 8.33: Definition zweier Bereiche der Raman-Spektren aus Abb. 8.32. „a“ := amorpher Anteil, „c“ := kristalliner Anteil.

Der amorphe Bereich wurde von 450 bis 480 cm^{-1} definiert, um dort bei einem Anwachsen der kristallinen Linie ein Überschneiden mit deren (in der Darstellung linker) Flanke zu vermeiden. Die Definition des kristallinen Bereiches zwischen 495 und 510 cm^{-1} erfolgte, damit bei einer Verschiebung der Linie (vgl. Abb. 8.36) deren Schwerpunkt immer in Zone „c“ liegt.

Der Kristallisierungsindex gibt keine Absolutwerte an, sondern dient nur der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Kristallisation. In Abb. 8.34 ist der Index gegen die Bestrahlungsdauer aufgetragen. Die Leistungsdichte des Laserlichtes wurde sukzessive von 300 auf 500 mW/cm^2 erhöht. Die Meßpunkte, bei denen eine neue Leistungsdichte eingestellt wurde, sind entsprechend markiert. Der Fehler läßt sich schwer abschätzen, steigt aber mit zunehmender Kristallisationsdauer an (vgl. Diskussion). Die Abweichung des Index von einem systematischen Verlauf beträgt in den ersten 32 Minuten etwa 0.2, während sie danach auf etwa 0.5 ansteigt.

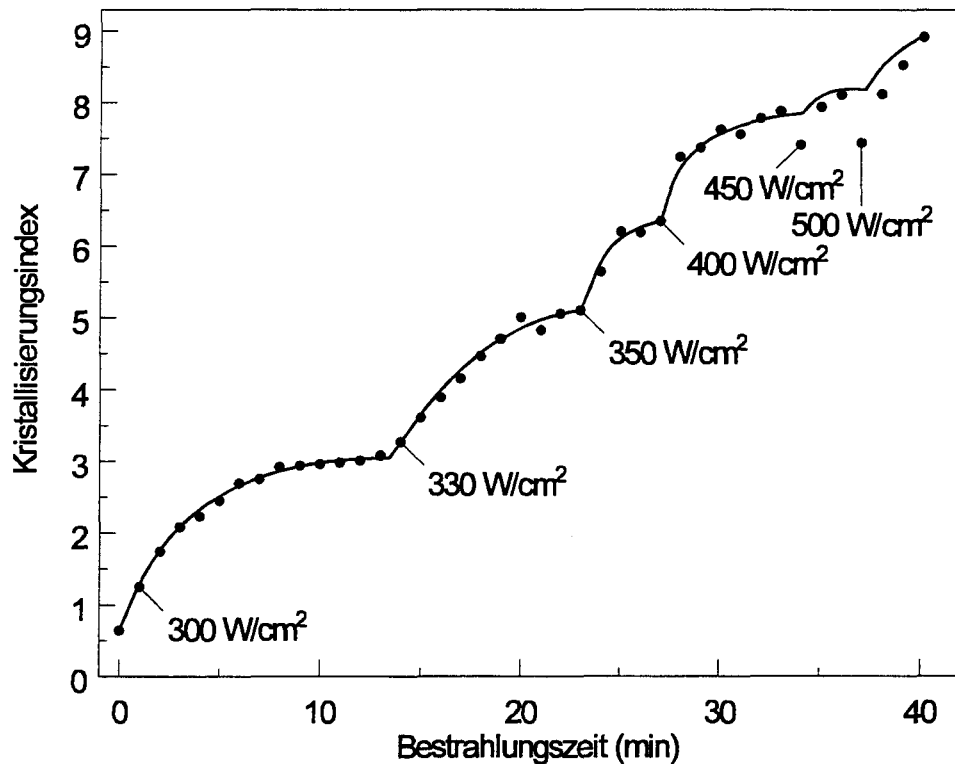


Abb. 8.34: Kristallisierungsindex in Abhängigkeit der cw-Bestrahlungsdauer bei 488 nm. Die Meßpunkte sind bei Änderung der Leistungsdichte entsprechend markiert. Die durchgezogene Linie zeigt den Trend an.

Zu Beginn der Bestrahlung bei 300 mW/cm² ist ein starker Anstieg des Kristallisierungsindex zu beobachten, der aber nach wenigen Minuten ähnlich einer Wurzelfunktion verflacht. Erst eine Erhöhung der Laserleistungsdichte auf 330 mW/cm² führt zu einem erneuten deutlichen Anstieg, der aber weniger steil als zu Beginn der Kristallisation verläuft. Auch dieser Anstieg verflacht mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Abgesehen von den sehr hohen Leistungsdichten, in deren Bereich der Kristallisierungsindex stärkere Abweichungen von einem systematischen Verlauf zeigt (s. Diskussion), führt eine Erhöhung der Laserleistungsdichte jeweils zu einem erneuten schnelleren Anwachsen des Index.

Abb. 8.35 zeigt die Linienbreite der TO-Mode der kristallinen Phase in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer. Die Zeitintervalle, in denen die Probe der jeweiligen Laserleistungsdichte ausgesetzt wurde, sind durch Trennlinien markiert. Die Linienbreite steigt insgesamt mit der Kristallisationsdauer (verbunden mit den entsprechenden Leistungserhöhungen) von etwa 10 cm⁻¹ auf 14 oder 15 cm⁻¹ an. Die Werte am Anfang der Bestrahlung zeigen eine größere Streuung um diesen Trend als am Ende (Fehlerdiskussion siehe Kap. 8.1.2.4d).

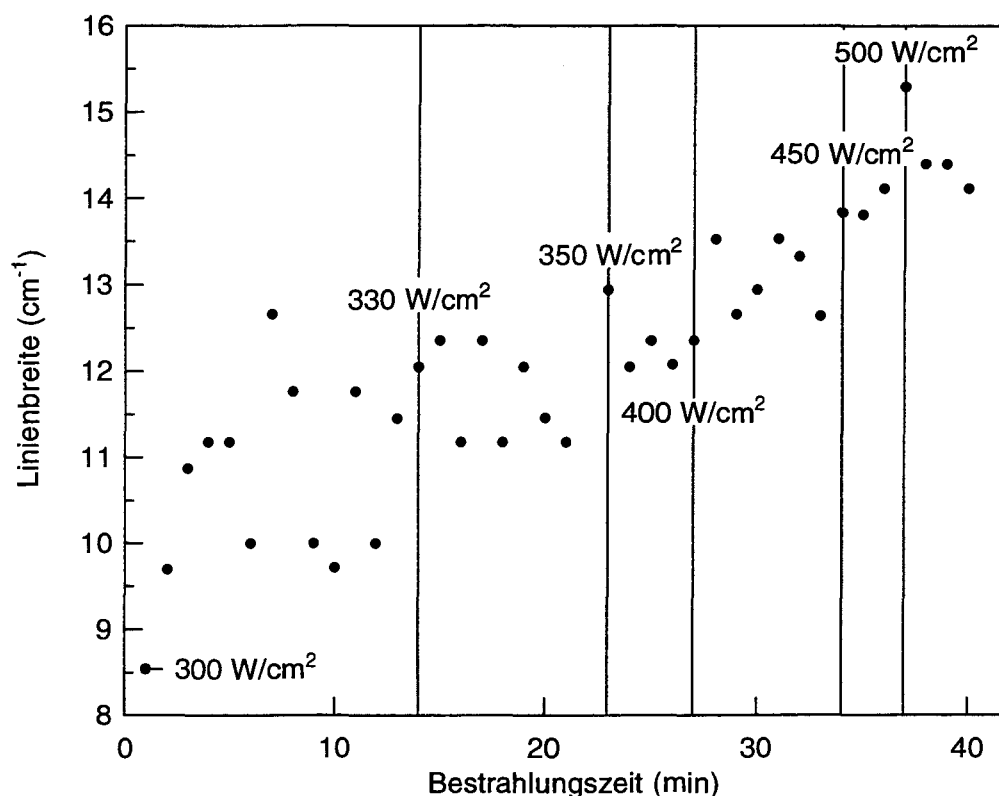


Abb. 8.35: Linienbreite der TO-Mode der kristallinen Phase in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer. Zum Zeitpunkt einer Leistungserhöhung ist die jeweilige Leistungsdichte angegeben.

Die jeweiligen Linienpositionen sind in Abb. 8.36 dargestellt. Diese waren wesentlich genauer zu ermitteln als die Linienbreiten. Hier fällt die Unsicherheit durch den Abzug des amorphen Beitrages bei der Auswertung der Raman-Linie des kristallinen Materials weniger ins Gewicht. Auch die schlechte Statistik der in nur 10 s aufgenommenen Spektren wirkt sich bei der Bestimmung der Linienpositionen weniger aus, da sich der Schwerpunkt einer Linie auch in einem verrauschten Spektrum relativ gut abschätzen läßt.

Insgesamt verschiebt sich die Linienposition im Verlauf der Kristallisierung zu niedrigeren Wellenzahlen. Innerhalb der jeweiligen Zeitintervalle einer festen Laserleistungsdichte steigt sie an. Dabei ist der Anstieg zu Beginn stärker als am Ende. Besonders auffällig ist der abrupte Abfall bei einer Erhöhung der Laserleistung.

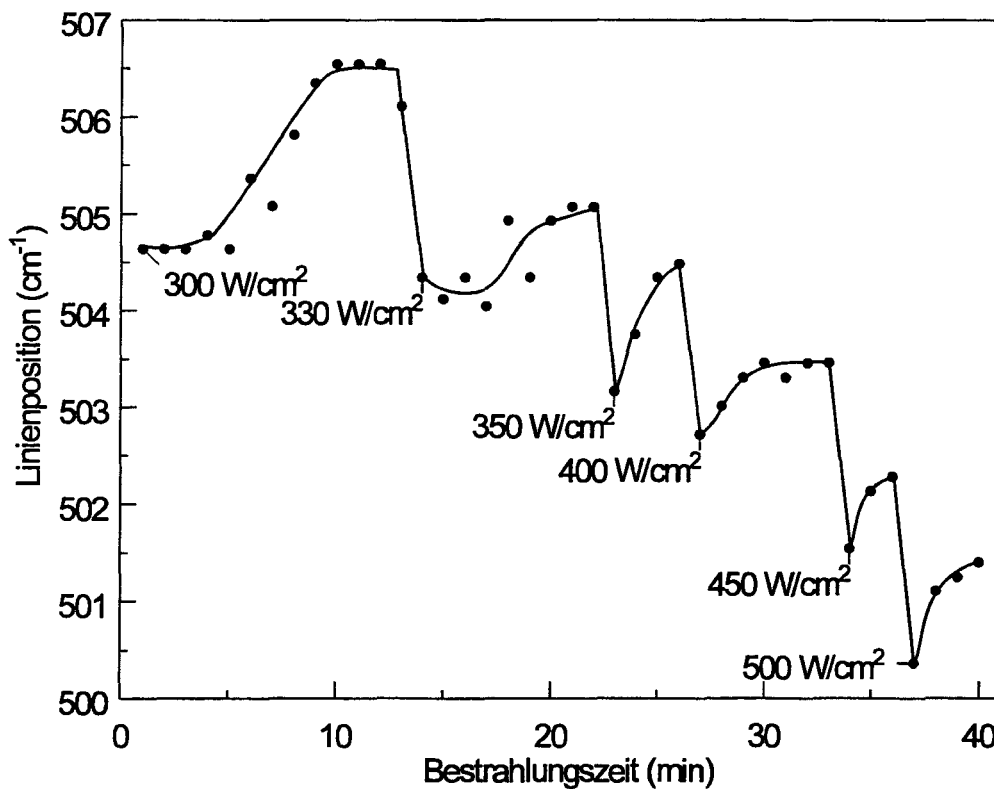


Abb. 8.36: Linienposition der TO-Mode der kristallinen Phase in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer. Zum Zeitpunkt einer Leistungserhöhung ist die jeweilige Leistungsdichte angegeben. Die durchgezogene Linie zeigt den Trend an.

8.1.2.4d Diskussion

Die in Abb. 8.32 im Raman-Spektrum zu erkennenden Kristallisationszeiten der amorphen Siliziumschicht liegt im Minutenbereich. Um zu zeigen, daß es sich um eine Festphasenkristallisation handelt, kann eine Abschätzung der Wachstumsrate der Kristallite nach oben für den hier dargestellten Beginn der Kristallisierung mit Hilfe des Spotdurchmessers von ca. 260 μm durchgeführt werden. Unter der Annahme, daß dieser Spot ausgehend von seinem Zentrum innerhalb einer Minute vollständig kristallisiert worden wäre, würde die Wachstumsrate etwa $2 \cdot 10^{-6}$ m/s betragen. Die Raman-Spektren in Abb. 8.32 zeigen jedoch, daß die tatsächliche Geschwindigkeit vermutlich wesentlich geringer ist. Nach den Daten aus Abb. 5.1 (s. Kap. 5) handelt es sich bei Wachstumsraten dieser Größenordnung oder darunter um eine reine Festphasenkristallisation [5]. Mavi et al. [91] beobachteten ebenfalls eine Festphasenkristallisation bei der cw-Laserkristallisierung von amorphem Silizium auf Quarzsubstraten mit Hilfe eines Ar-Ionen-Lasers bei $\lambda=488$ nm. Temperaturmessungen während der cw-Laserkristallisierung von a-Si:H auf Glassubstraten ergaben, daß es sich

dabei primär um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt [92]. Die Aktivierungsenergie für thermische Festphasenkristallisation von amorphem Silizium beträgt 2.35 eV und ist unabhängig von der Orientierung der Wachstumsrichtung [39] (vgl. auch Kap. 5.2).

Die Laserleistungsdichte wurde von sehr geringen Werten bis auf 300 mW/cm² erhöht, ehe eine Kristallisation beobachtet werden konnte, so daß diese Leistungsdichte etwa der Kristallisationsschwelle entspricht. Unter „Kristallisationsschwelle“ ist dabei im folgenden die Leistungsdichte zu verstehen, ab der eine Kristallisation des Materials in einem Zeitraum von einigen Minuten gemessen werden kann. Die Absolutwerte der angegebenen Leistungsdichten können mit einem größeren Fehler behaftet sein, da hier der reziproke Spotdurchmesser quadratisch eingeht.

Der in Abb. 8.33 definierte Kristallisierungsindex stellt ein qualitatives Maß für den kristallinen Anteil der Siliziumschicht dar. Er steigt jeweils zu Beginn der Bestrahlung mit einer neuen Laserleistungsdichte stark an und erreicht nach wenigen Minuten einen Sättigungswert. Diese Sättigungswerte steigen mit zunehmender Leistungsdichte an. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der cw-Laserkristallisierung von Siliziumschichten gemacht, deren Ausgangsphase jeweils vollständig amorph war [93]. Raman-Untersuchungen ergaben, daß die Kristallitgröße bei der cw-Laserkristallisierung mit zunehmender Bestrahlungsleistung wächst [91].

Das Anwachsen der Sättigungswerte des Kristallisierungsindex mit der Leistung ist daher vermutlich auch ein Korngrößeneffekt. Da die PECVD-Schichten auf einer mikroskopischen Skala nicht homogen sind, wachsen die Kristallite bis zu einer bestimmten Größe heran, bis sie an Bereiche stoßen, deren Kristallisierung eine etwas höhere Aktivierungsenergie erfordert. Diese höhere Aktivierungsenergie wird durch eine Erhöhung der Laserleistungsdichte und damit der Schichttemperatur zur Verfügung gestellt. Daher kann ein erneuter Anstieg des kristallinen Beitrags zu den Raman-Spektren beobachtet werden.

Das Erreichen eines Sättigungswertes bzw. die Verlangsamung der Kristallisation bei einer konstanten Laserleistungsdichte kann zusätzlich auch durch ein Absinken der Schichttemperatur verursacht werden. Dadurch daß die Schicht teilweise kristallisiert wird, nimmt ihr mittlerer Absorptionskoeffizient bei 488 nm Wellenlänge ab (vgl. Kap. 2 und Kap. 3.2, Abb. 3.2). Die Schicht wird im Energiebereich der Laserwellenlänge transparenter, absorbiert weniger Energie und kühlt ab. Darüber hinaus steigt die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Materials mit zunehmender Kristallisation an. Da die Temperaturen nicht wie bei der gepulsten Laserkristallisierung im Bereich der Schmelztemperatur liegen, können die in den Simulationsrechnungen verwendeten Wärmeleitfähigkeiten (s. Anhang) nicht herangezogen werden. Zu einer Abschätzung wurden statt dessen Werte bei Raumtemperatur herangezogen.

Die Wärmeleitfähigkeit von amorphem Silizium beträgt (bei Raumtemperatur) zwischen 0.026 und 0.3 W/(cm·K) [94, 95], während diejenige von kristallinem Silizium bei 1.5 W/(cm·K) liegt. Die Wärme verteilt sich in einer wachsenden Umgebung um den Laserspot, so daß die Temperatur im bestrahlten Bereich der Schicht fällt.

Die Abweichung des Kristallisierungsindex von dem oben beschriebenen systematischen Verlauf nimmt bei hohen Laserleistungsdichten zu, da sich hier die Raman-Linie der TO-Mode der kristallinen Phase zu sehr niedrigen Wellenzahlen verschiebt (vgl. Abb. 8.36). Dabei schiebt sich eine Flanke der in diesem Leistungsregime bereits das Spektrum dominierenden Linie aus dem als kristallinen Bereich „c“ definierten Intervall von 495 bis 510 cm⁻¹. Dies führt zu einer Verkleinerung des Kristallisierungsindex, obwohl der kristalline Anteil der Schicht weiter wächst. Abb. 8.36 zeigt z. B., daß sich die Linie der kristallinen Phase zu dem Zeitpunkt, an dem die Laserleistungsdichte auf 450 bzw. 500 cm⁻¹ erhöht wurde, zu besonders niedrigen Wellenzahlen verschoben hat. Genau in diesen Punkten zeigt sich auch ein Absinken des Kristallisierungsindex in Abb. 8.34. Eine Vergrößerung des als kristalliner Bereich der Raman-Spektren definierten Intervalls „c“ würde jedoch den systematischen Verlauf bei niedrigen Leistungsdichten weniger deutlich herausstellen. Eine Verschiebung des Intervalls zu niedrigeren Wellenzahlen dagegen würde einen ähnlichen systematischen Fehler bei niedrigen Laserleistungsdichten hervorrufen wie die jetzige Definition bei hohen, denn im Bereich kleiner Laserleistungen sind die Linienmitten bei höheren Wellenzahlen zu beobachten.

Die Linienbreite der TO-Mode der kristallinen Phase nimmt mit der Bestrahlungszeit bzw. der Laserleistung insgesamt zu (vgl. Abb. 8.35). Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Linienbreiten lag am Anfang der Bestrahlung höher als am Ende. Die Statistik der innerhalb von nur 10 s aufgenommenen Spektren ist relativ schlecht. Da der Ar-Ionen-Laser gleichzeitig zur Kristallisierung und zur Spektroskopie verwendet wurde, hängt die Statistik der Spektren auch von der Laserleistung ab. Bei höherer Leistung werden mehr Photonen detektiert, und die Raman-Spektren sind weniger verrauscht. Außerdem ist die Linie des kristallinen Materials zu Beginn der Bestrahlung ohnehin weniger ausgeprägt. Eine weitere Unsicherheit stellt der Abzug des Anteils der amorphen Phase im Spektrum dar, der notwendig ist, um die Linie des kristallinen Siliziums auswerten zu können. Mit abnehmendem amorphem Anteil (vgl. Abb. 8.34) wirkt sich dessen Abzug weniger kritisch aus.

Die hier gemessenen Linienbreiten werden sowohl durch die Schichttemperatur als auch durch die Korngrößen bestimmt. Da die Schicht an Luft kristallisiert wurde, besteht ferner die Möglichkeit einer mit wachsender Temperatur fortschreitenden Oxidation des Materials, welche sich ebenfalls auf die Linienbreite auswirken kann. Der beobachtete Effekt der Linienverbreiterung ist u. a. auf die steigende Proben temperatur zurückzuführen. Bei

steigender Temperatur einer strukturell unveränderten Schicht verbreitert sich die TO-Mode, und es erfolgt eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen [96]. Der erhebliche Einfluß einer Probenerwärmung auf die Raman-Spektren wurde von Huang et al. mit Hilfe von zwei Vergleichsmessungen untersucht [96]. Die erste Messung fand während der Kristallisierung bis zu einem Sättigungswert statt. Die zweite wurde anschließend bei etwa 5% dieser Laserleistung durchgeführt. Die TO-Mode der erhitzten Schicht war etwa doppelt so breit wie diejenige der kalten und ihre Position um ca. 20 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Für einkristallines Silizium verursacht eine Erwärmung der Schicht von Raumtemperatur auf 600°C eine Linienverbreiterung auf 10 cm^{-1} und eine Linienverschiebung um 12 cm^{-1} [97]. Auch eine Oxidation der Schicht verursacht eine Linienverbreiterung, da der eingebaute Sauerstoff die periodische Gitterstruktur stört.

Eine Vergrößerung der Kristallite verursacht eine Abnahme der Linienbreite [62]. Typische Korngrößen für die Festphasenkristallisation von a-Si:H auf Glassubstraten mit Hilfe eines Ar-Ionen-Lasers liegen bei etwa 70 Å [92]. Eine Vergrößerung der Kristallite um 10 Å bewirkt bei dieser Größenordnung der Körner jedoch nur eine Reduktion der Linienbreite um ca. 1 cm^{-1} . Daher ist davon auszugehen, daß der Temperatur- und ein möglicher Oxidationseffekt den Korngrößeneffekt deutlich überlagern und für die Linienverbreiterung in Abb. 8.35 verantwortlich sind.

Die während der Kristallisierung im Bereich der Kristallisationsschwelle gemessenen Linienbreiten liegen bei etwa $9\text{--}11\text{ cm}^{-1}$. Bei Kristallisierungsversuchen der hier verwendeten amorphen Siliziumschichten im Rohofen trat eine meßbare Kristallisation bei Temperaturen um 600°C ein. Da es sich bei der cw-Laserkristallisierung ebenfalls primär um einen thermisch aktivierten Prozeß handelt [92], ist von einer vergleichbaren Schichttemperatur zu Beginn der Bestrahlung auszugehen. Bei einer Vernachlässigung des Korngrößen-Effektes entspricht eine Linienbreite von 10 cm^{-1} in guter Übereinstimmung einer Schichttemperatur von 600°C [97]. Unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergie von 2.35 eV für die thermische Festphasenkristallisation von Silizium ergibt sich in diesem Leistungsbereich des Lasers je nach Kristallrichtung eine Kristallisationsgeschwindigkeit in der Größenordnung von 10^{-11} bis 10^{-9} m/s [39] (vgl. auch Kap. 5, Abb. 5.1).

Die Linienbreite von $14\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ bei einer Laserleistung von 500 W/cm^2 liegt um $4\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ höher als im Bereich der Kristallisationsschwelle. Falls diese Verbreiterung der Linie auf eine reine Temperaturerhöhung zurückzuführen wäre, so hätte sich die Schicht um etwa 500°C auf ca. 1100°C erwärmt. Diese Temperatur liegt jedoch weit über dem Schmelzpunkt des Corning-Glas-Substrats, so daß bei einer solchen Erwärmung seine Oberfläche beschädigt oder deformiert worden wäre. Außerdem liegt die Kristallisationsgeschwindigkeit in diesem Temperaturregime zwischen 10^{-5} und 10^{-3} m/s (s. Kap. 5), so daß der Laserspot mit einem

Durchmesser von 260 μm bereits in wenigen Sekunden vollständig kristallisiert worden wäre. Daher wurde die Schicht während der Laserbestrahlung vermutlich mit zunehmender Leistungsdichte oxidiert, wodurch die Linienverbreiterung verstärkt wurde.

Die in Abb. 8.36 dargestellte Linienposition in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer bei verschiedenen Laserleistungsdichten hängt sowohl von der Schichttemperatur als auch von den mechanischen Spannungen in der Schicht ab. Eine zusätzliche Korngrößenabhängigkeit besteht bei Kristalliten bis zu einer Größe von 100 Å. Sowohl eine Erhöhung der Schichttemperatur [98] als auch die Zunahme von Dehnungsspannungen [68] führen zu einer Verschiebung der TO-Mode zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu c-Si. Für Korngrößen unter 100 Å findet man dagegen eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen mit steigender der Kristallitgröße [62, 66, 67].

Insgesamt verschiebt sich die Linienposition von 506 bis 507 cm^{-1} im Verlauf der Kristallisierung zu niedrigeren Wellenzahlen von etwa 500 bis 501 cm^{-1} . Dies ist auf die Erhöhung der Schichttemperatur mit wachsender Laserleistung zurückzuführen. Bei vergleichbaren Experimenten von Mavi et al. [91], bei denen jedoch die Proben nach der Kristallisierung mit einem Laserstrahl geringer Leistung spektroskopiert wurden, zeigte sich eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen mit wachsender Kristallisationsleistung, und zwar von 504 cm^{-1} zu 512 cm^{-1} .

Innerhalb der Zeitintervalle einer festen Laserleistung verschiebt sich die Linienposition zu höheren Wellenzahlen. Der Grund dafür kann das Wachstum der Kristallite aber auch eine Abkühlung der Schicht durch die Verringerung ihres mittleren Absorptionskoeffizienten bzw. die Vergrößerung ihrer mittleren Wärmeleitfähigkeit sein. Hier zeigt sich wiederum ein ähnlicher Verlauf wie der des Kristallisationsindex. Dieser Verlauf wird durch ein zeitversetztes Wachstum der Kristallite bzw. eine zeitversetzte Abkühlung zu den abrupten Temperaturerhöhungen verursacht. Diese Temperaturerhöhungen sind durch Sprünge zu niedrigeren Wellenzahlen von 1.5 bis 2 cm^{-1} gekennzeichnet. Ähnlich wie der Kristallisationsindex in Abb. 8.34 erreicht die Linienposition jeweils einen Sättigungswert. Ein weiterer Grund für den Anstieg innerhalb der einzelnen Zeitintervalle kann auch die Reduzierung von Dehnungsspannungen durch längeres Erwärmen sein.

Die Verschiebung der Linienposition zu höheren Wellenzahlen in den einzelnen Zeitintervallen gleicher Laserleistung addieren sich zu ca. 6.5 cm^{-1} und liegen damit insgesamt in der Größenordnung der Linienverschiebung bei den Experimenten von Mavi et al. [91], bei denen die Proben während der Spektroskopie auf einer niedrigen Temperatur gehalten wurden. Die Verschiebung der Linienposition zu höheren Wellenzahlen während des ersten Zeitintervalls zu Beginn der Kristallisierung läßt sich mangels Literaturdaten schwer auf die

Kristallitgröße übertragen. Wird jedoch vorausgesetzt, daß die durchschnittliche Korngröße während der folgenden Intervalle einer konstanten Laserleistung bereits zwischen 50 und 70 Å liegt, so bedeuten die Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen jeweils ein Anwachsen der durchschnittlichen Kristallitgröße um etwa 2-3 Å [62]. Dies gilt unter der Annahme, daß die Temperatur und die Spannungen in der Schicht unverändert geblieben sind. Durch den Effekt der Schichtabkühlung auf Grund fortschreitender Kristallisation wird das Wachstum der Kristallite vermutlich geringer sein als in dieser Abschätzung. Auch die Entstehung neuer kleinerer Kristallite kann das Wachstum der durchschnittlichen Korngröße verringern.

Der dominante Effekt für die Linienposition ist jedoch, wie bereits oben erwähnt, die Schichttemperatur. Eine Linienposition von ca. 506 cm⁻¹ zu Beginn der Kristallisation entspricht wie die Linienbreite von 10 cm⁻¹ einer Schichttemperatur von 600°C [97] und liegt damit in guter Übereinstimmung mit der Temperatur, ab der eine Kristallisation im Rohrofen beobachtet wurde. Die Linienposition von 501 cm⁻¹ am Ende der Kristallisation läßt auf eine Schichttemperatur von 800 bis 900°C schließen. Hier tritt allerdings eine Diskrepanz zur Linienbreite auf, die vermutlich auf eine oben erwähnte Oxidation der Schicht zurückzuführen ist.

8.1.3 Strukturierte Kristallisierung

Eine strukturierte, d. h. eine lokale Kristallisierung amorpher Siliziumschichten wurde durchgeführt, um gezielt kristalline Keime in einer amorphen Matrix zu erzeugen. Bei einer anschließenden vollständigen Kristallisierung der Schichten sollen diese Keime ein kontrolliertes Kristallitwachstum bewirken, um so die laterale Ausdehnung der Körner in der Schicht zu erhöhen (vgl. Kap. 1 und Kap. 3.2). Dies würde eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften von mikrokristallinen Siliziumfilmen für photovoltaische Anwendungen im Sinne von Kap. 3.1 bedeuten.

8.1.3e Ergebnisse

Die strukturierte Kristallisierung amorpher Siliziumschichten wurde durch verschiedene Methoden realisiert. Dazu wurde ausschließlich der Nd-YAG-Laser verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit wichtigste Methode ist die Einkopplung der Laserpulse in die Mikroskopeinheit (s. Kap. 7.1.2 und 7.2.1.2). Die hier gezeigten Ergebnisse wurden bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm erzielt. Abb. 8.37 zeigt sowohl kristalline Linien- als auch Punktmuster, die durch die Fokussierung der Laserpulse auf eine a-Si-Schicht mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs erzeugt wurden.

Zur schnellen Erzeugung kristalliner Streifenmuster wurde das in Kap. 7.1.2 beschriebene spezielle mit einer Zylinderlinse bestückte Objektivgehäuse verwendet. In dieser Konfiguration kann die Laser-Mikroskop-Einheit auch zur großflächigen elektrischen Trennung von Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden (s. Kap. 7.1.2). Abb. 8.38 zeigt exemplarisch mehrere etwa 6-7 μm breite Streifen, welche mit Hilfe der Zylinderlinse erzeugt wurden.

Kristalline Punkt- und Streifenmuster wurden auch mit Hilfe der in Kap. 7.1.3 beschriebenen Dreistrahl-Interferenzanlage realisiert. Besonders für großflächige Muster soll diese Methode einen Zeitvorteil gegenüber der Laser-Mikroskop-Einheit gewährleisten [87]. Ein Beispiel für ein kristallines Punktmuster, das durch diese Anlage erzeugt wurde, ist in Abb. 8.39 zu sehen. In diesem Muster spiegeln sich auch die Strahlinhomogenitäten des Nd-YAG-Lasers wieder.

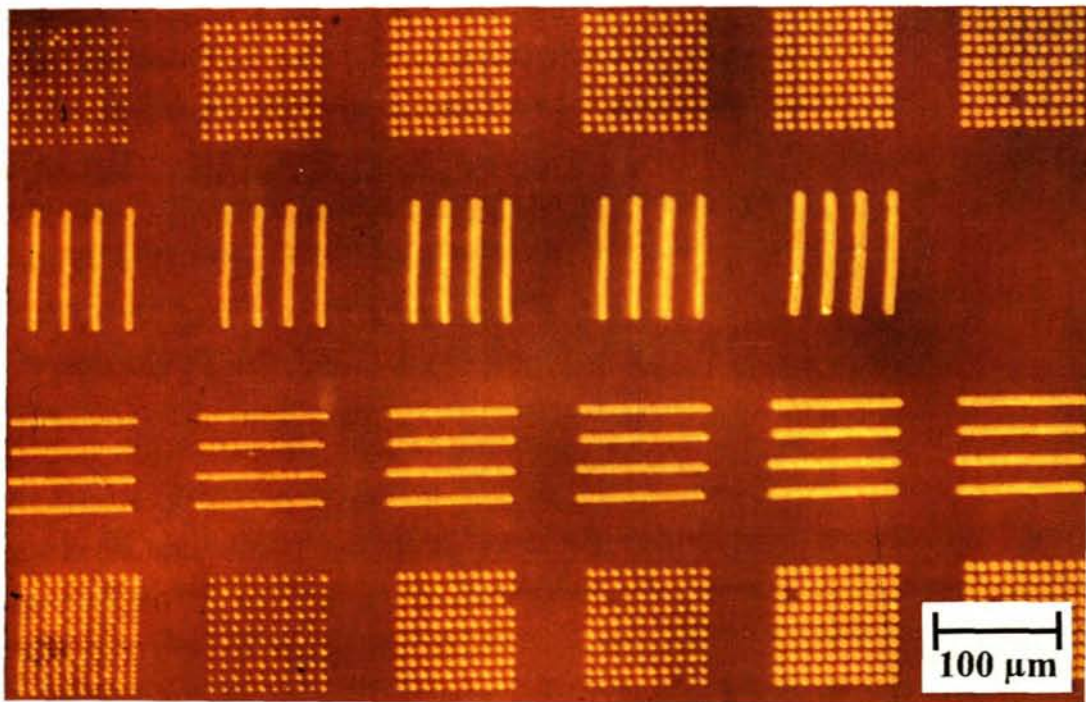


Abb. 8.37: Kristalline Punkt- und Linienmuster in einer amorphen Schicht, welche mit Hilfe der Laser-Mikroskop-Einheit unter Verwendung eines handelsüblichen Objektivs erzeugt wurden ($\lambda=532\text{ nm}$, $d=415\text{ nm}$).

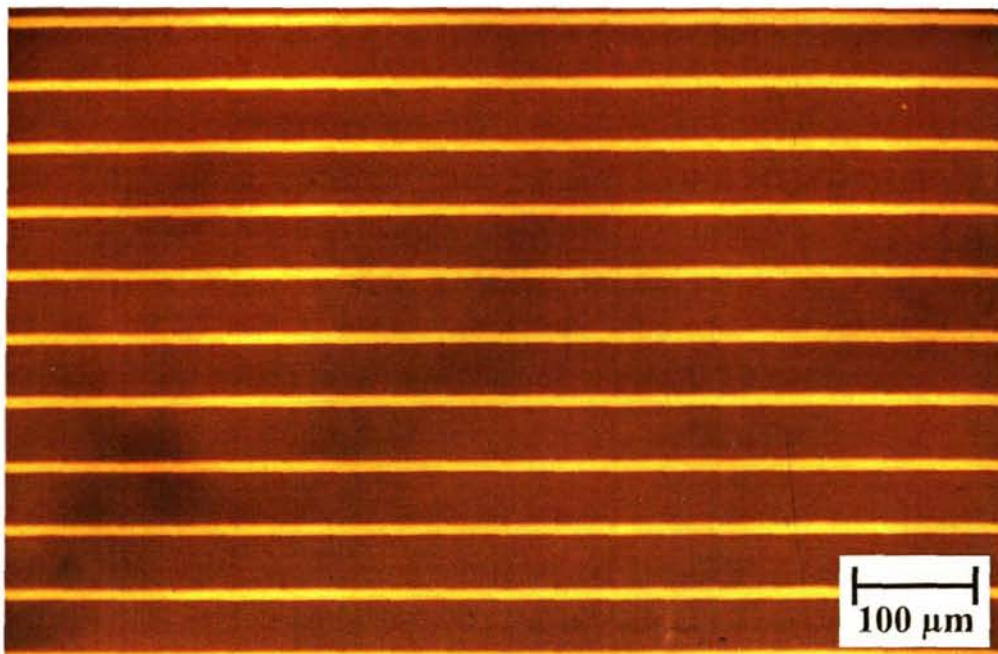


Abb. 8.38: Kristallines Linienmuster in einer amorphen Schicht, welches mit Hilfe einer Zylinderlinse erzeugt wurde ($\lambda=532\text{ nm}$, $d=415\text{ nm}$).

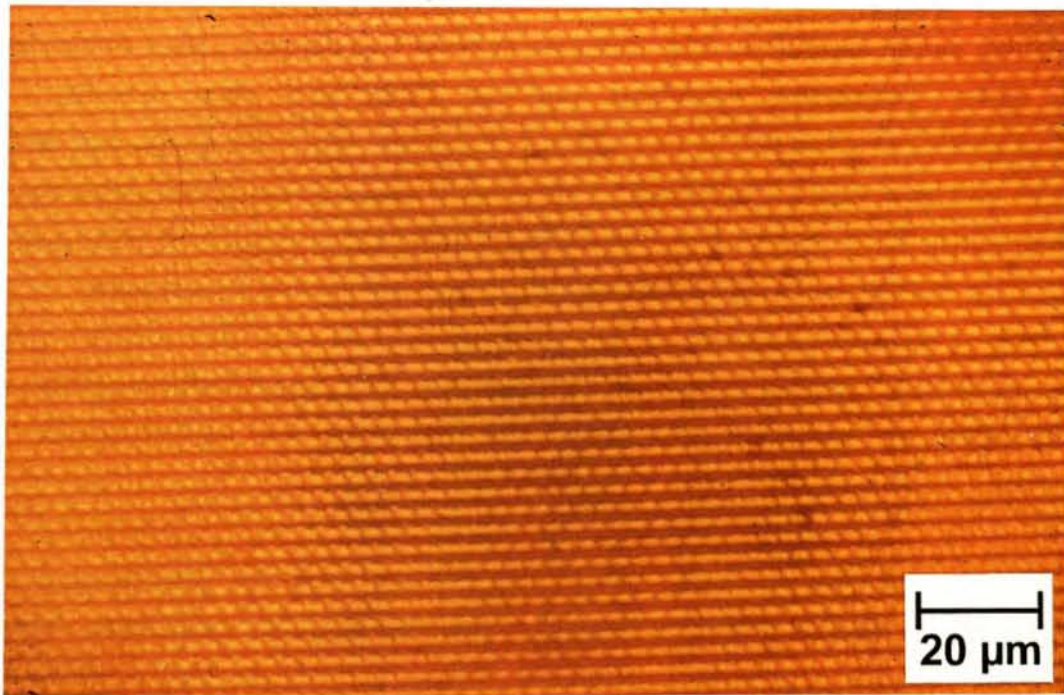


Abb. 8.39: Kristallines Punktmuster in einer amorphen Schicht, welches durch die Dreistrahl-Interferenzanlage erzeugt wurde ($\lambda=532$ nm, $d=466$ nm).

Zur Herstellung kristalliner Keime, welche systematischen Untersuchungen dienten, eignete sich besonders die Laser-Mikroskop-Einheit. Diese Herstellungsmethode gewährleistete die bestmögliche Kontrolle und Reproduzierbarkeit der kristallinen Muster. Dadurch konnten geometrische Unsicherheiten reduziert werden, wie sie z. B. durch die Strahlinhomogenitäten des Nd-YAG-Lasers bei Verwendung der Dreistrahl-Interferenz-Anlage auftreten. Die Herstellungszeit spielte bei den hier durchgeführten Experimenten und Tests des Verfahrens eine untergeordnete Rolle.

Die Untersuchungen wurden an regelmäßigen Punktmustern durchgeführt. Bei einem Punktmuster sind alle Bereiche der umgebenden amorphen Matrix höchstens um den halben Punktabstand von einem kristallinen Keim entfernt. Gleichzeitig ist z. B. im Gegensatz zu einem Streifenmuster der Flächenanteil des strukturiert kristallisierten Materials gering gegenüber der amorphen Matrix. So kann der Einfluß der Keime auf das Kristallisationsverhalten studiert werden, ohne daß die Messungen der Schichteigenschaften von den bereits vorher durch die Laserbestrahlung kristallisierten Muster dominiert werden. Abb. 8.40a zeigt ein solches kristallines 10×10 -Punktmuster in einer amorphen Matrix. Die Punkte besitzen einen Durchmesser von 1.5 bis 2 μm und einen Abstand von jeweils 10 μm . Die Dicke der amorphen Siliziumschicht beträgt 466 nm.

Diese Schicht wurde anschließend im Rohrofen bei 600°C getempert. Dabei wurde der Ofen bis zu dieser Temperatur vorgeheizt und die Probe erst dann eingeführt. Nach Gesamttemperzeiten von 0.5, 1.5, 2.5, 4.0, 6.0 und 8.0 h wurde die Probe aus dem Ofen genommen und unter dem Lichtmikroskop im Durchlichtmodus fotografiert, bevor sie erneut eingeführt wurde. Der Ofen blieb während des gesamten Experiments auf einer Temperatur von 600°C, so daß bei jeder Unterbrechung der Temperung gleiche Bedingungen herrschten. Die Aufwärm- und Abkühlzeiten des Vakuumglasrohres, in dem sich die Probe befand, betrugen nur wenige Minuten. Daher sind die jeweiligen oben genannten Gesamttemperzeiten in guter Näherung auf eine ununterbrochene Temperung der entsprechenden Dauer übertragbar.

Die Abbildungen 8.40b bis 8.40g zeigen die Schicht nach der jeweils angegebenen Gesamttemperzeit. Bereits nach 0.5 h ist eine Vergrößerung der kristallinen Punkte zu erkennen, die nach 1.5 h auf einen Durchmesser von 4-5 µm angewachsen sind. Nach einer Gesamttemperzeit von 2.5 h haben sich die kristallinen Punkte um etwa einen weiteren Mikrometer vergrößert. Anhand der Facetten ist zu erkennen, daß es sich dabei um ein dendritisches Wachstum handelt. Neben der Vergrößerung der laserkristallisierten Punkte ist auch das spontane Wachstum von einigen kristallinen Bereichen in der amorphen Matrix zu beobachten. An einem zufällig während der Unterbrechung der Temperung nach 1.5 h entstandenen Kratzer auf der Probe zeigt sich eine bevorzugte thermische Kristallisierung. Die spontane Kristallisierung tritt nach 4.0 h auch zwischen den laserkristallisierten Punkten vermehrt auf und beginnt den Kristallisierungsprozeß zu dominieren. Auch die spontan kristallisierten Bereiche zeigen ein dendritisches Wachstum. Die laserkristallisierten Punkte sind zu diesem Zeitpunkt auf einen Durchmesser von ca. 8 µm angewachsen. Ihre ursprüngliche Größe ist anhand der dunkleren Punkte jeweils etwa im Zentrum eines solchen Punktes zu erkennen. Nach 8.0 h ist die gesamte Schicht sowohl im Bereich des Punktmusters als auch außerhalb thermisch kristallisiert.

Die mit Hilfe der Durchlicht-Mikroskopaufnahmen bestimmten Durchmesser der kristallisierten Bereiche um die laserkristallisierten Punkte sind in Abb. 8.41 gegen die Temperzeit aufgetragen. Im Vergleich dazu sind die Durchmesser zweier repräsentativer spontan entstandener kristalliner Bereiche dargestellt. Die Durchmesser nehmen jeweils etwa linear mit der Zeit zu. Die halbe Steigung der Fitgeraden ergibt jeweils die durchschnittliche Vorschubgeschwindigkeit der Kristallisationsfronten an. Für die durchschnittliche Kristallisationsgeschwindigkeit um die laserkristallisierten Punkte ergibt sich somit ein Wert von ca. $2.2 \cdot 10^{-10}$ m/s, der sich nur unwesentlich von dem für die spontan entstandenen Keime unterscheidet. Zu dem Zeitpunkt nach 1.5 h, an dem die spontan entstandenen Keime zum ersten mal im Durchlicht-Mikroskop sichtbar werden, sind die Radien der kristallisierten Bereiche um die laserkristallisierten Punkte bereits um ca. 1.5 µm angewachsen.

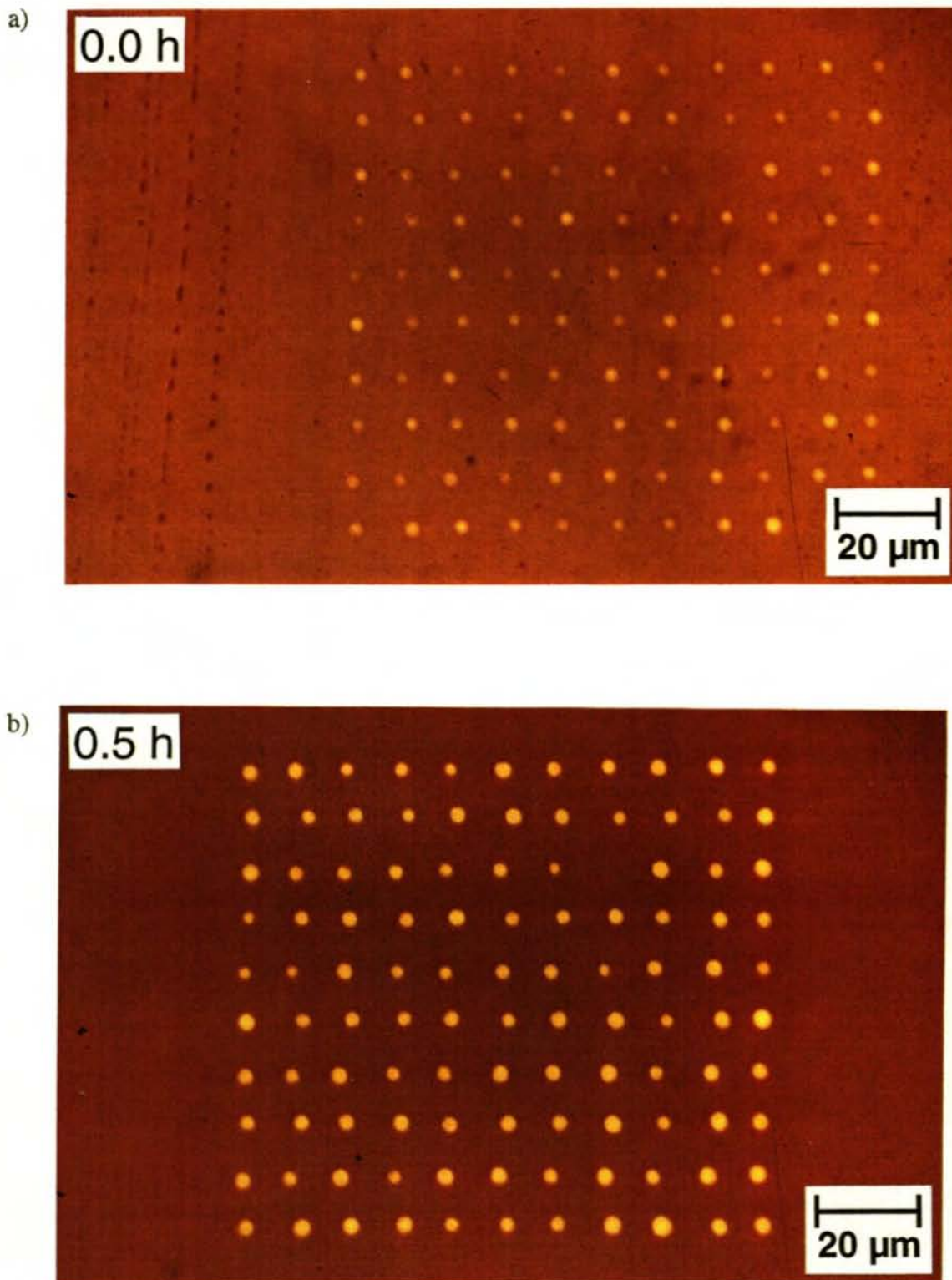


Abb. 8.40: Kristallines Punktmuster in einer amorphen Schicht, das mit Hilfe der Laser-Mikroskopeinheit erzeugt wurde ($\lambda=532\text{ nm}$), nach einer Temperzeit bei 600°C von a) 0.0 h, b) 0.5 h

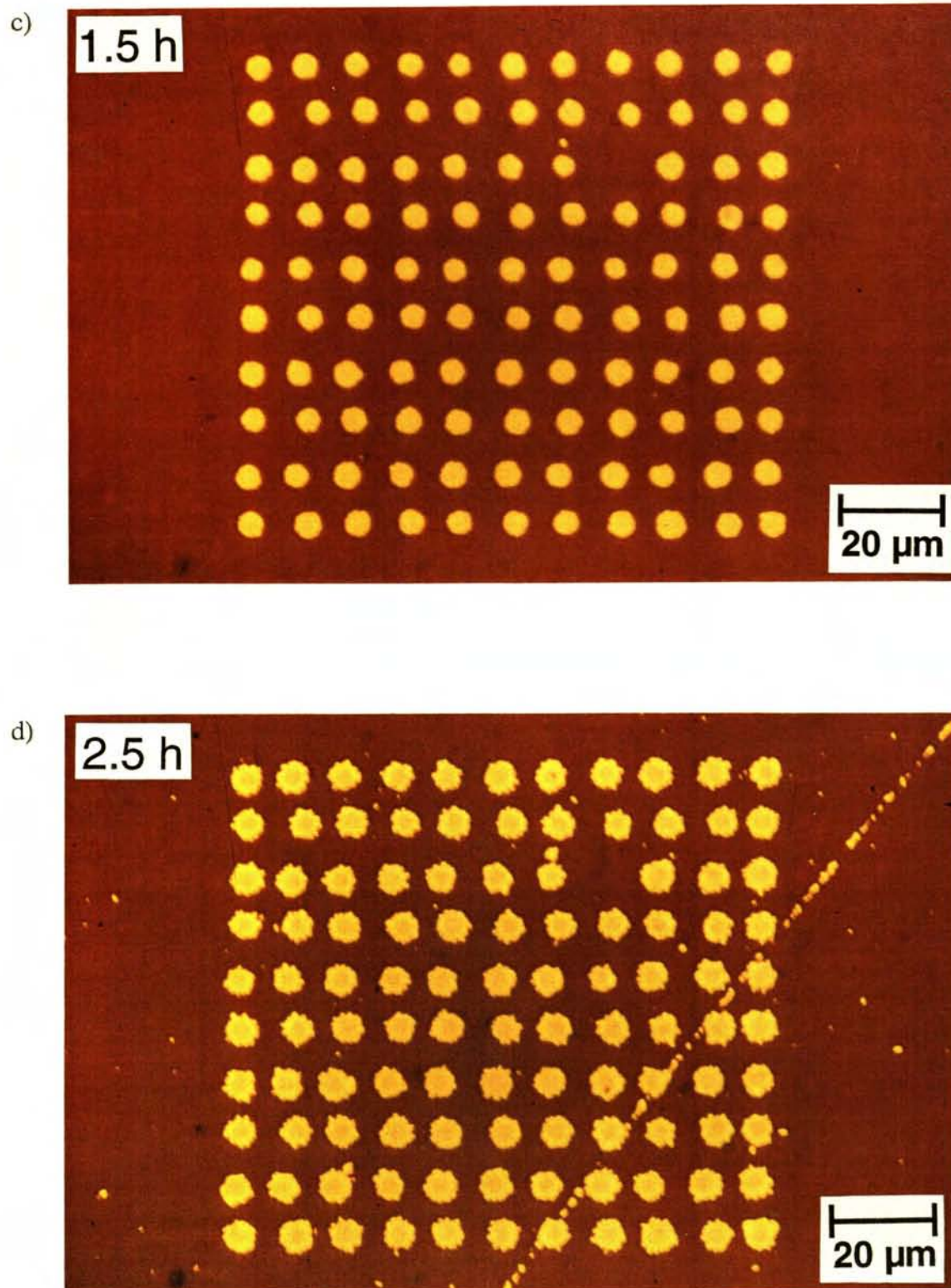


Abb. 8.40: Kristallines Punktmuster in einer amorphen Schicht, das mit Hilfe der Laser-Mikroskopeinheit erzeugt wurde ($\lambda=532\text{ nm}$), nach einer Temperzeit bei 600°C von c) 1.5 h, d) 2.5 h.

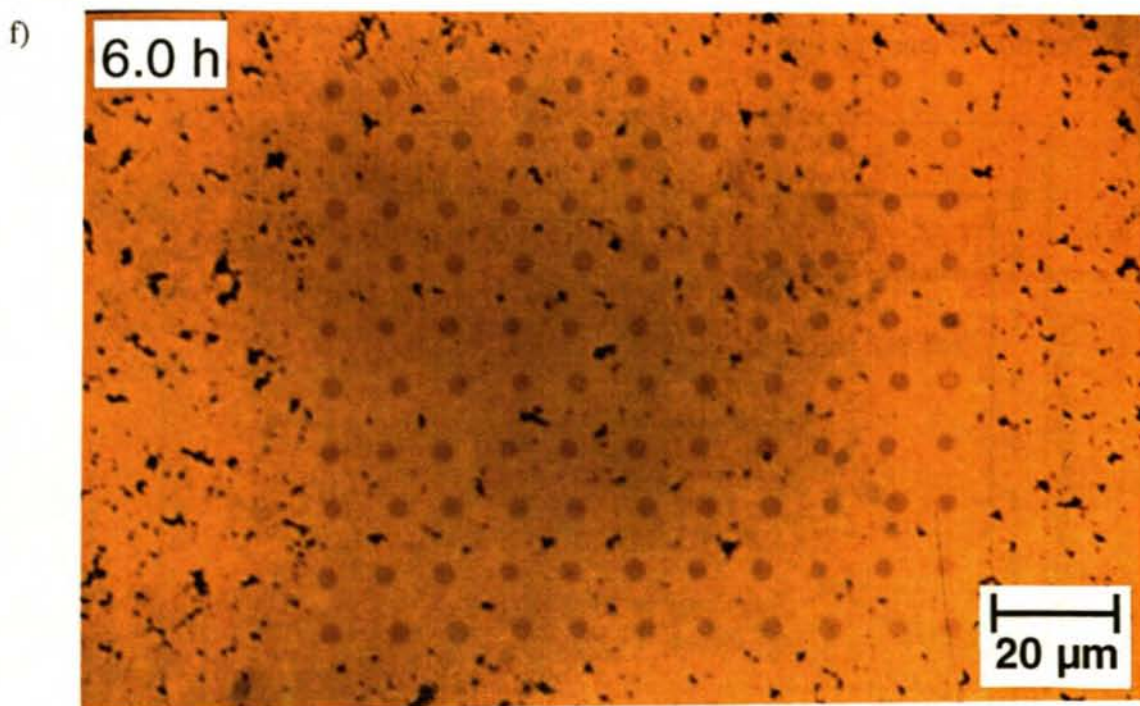
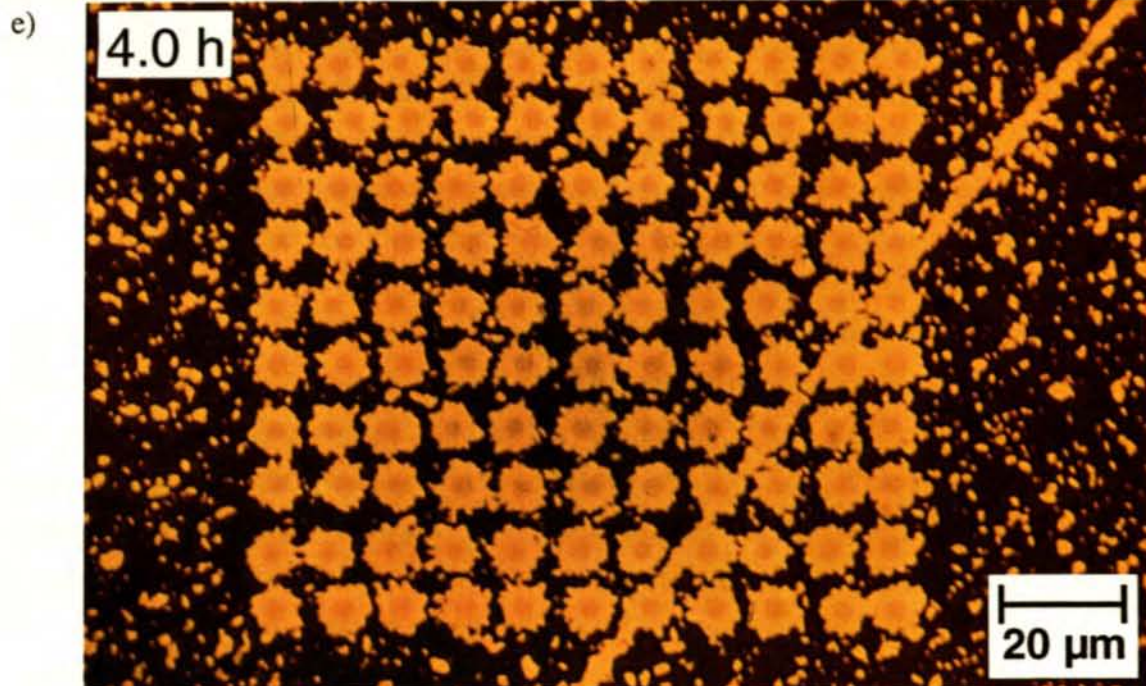


Abb. 8.40: Kristallines Punktmuster in einer (ursprünglich) amorphen Schicht, das mit Hilfe der Laser-Mikroskopeinheit erzeugt wurde ($\lambda=532$ nm), nach einer Temperzeit bei 600°C von e) 4.0 h, f) 6.0 h.

g)

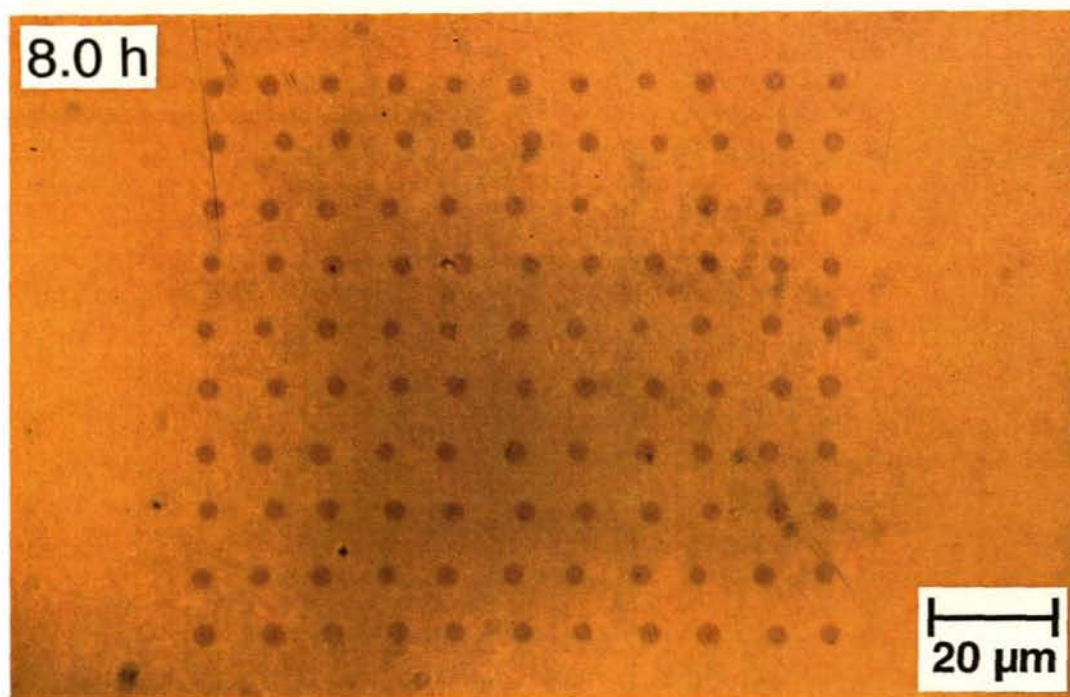


Abb. 8.40: Kristallines Punktmuster in einer (ursprünglich) amorphen Schicht, das mit Hilfe der Laser-Mikroskopeinheit erzeugt wurde ($\lambda=532$ nm), nach einer Temperzeit bei 600°C von g) 8.0 h.

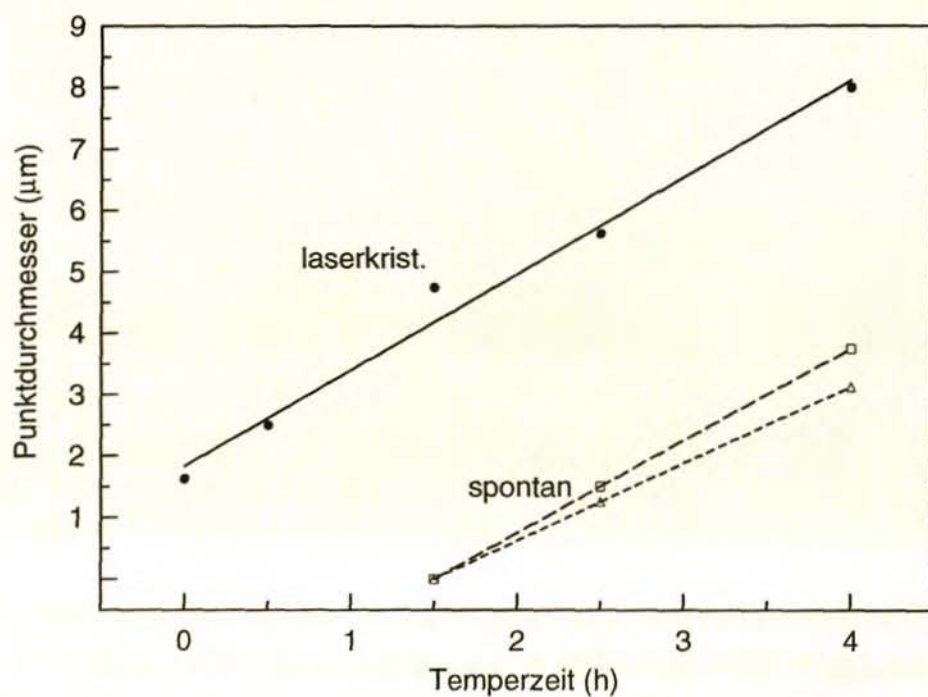


Abb. 8.41: Durchmesser der kristallinen Bereiche um die laserkristallisierten Punkte im Vergleich zu spontan kristallisierten Keimen.

Die ursprünglich 1.5 bis 2 μm großen laserkristallisierten Keime wuchsen auf einen Durchmesser von ca. 8 μm an, bevor spontane Kristallisation zwischen ihnen zu dominieren begann (s. Abb. 8.40e). Dies bedeutet, daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen der Vorschub der Kristallisationsfront um die laserkristallisierten Punkte ca. 3 μm beträgt, bevor er durch spontane Kristallisation deutlich beeinträchtigt wird. Bei der Festphasenkristallisation können einmal entstandene größere Körner nicht mehr aufgelöst werden und halten so die durch die laserkristallisierten Keime induzierte Kristallisierung auf.

Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde ein laserkristallisiertes Punktmuster mit einem Abstand der Punkte von etwa 7.5 μm bei einem Punktdurchmesser von ca. 3.5 μm erzeugt. Die größte Entfernung eines Bereiches der amorphen Matrix von einem laserkristallisierten Keim betrug ca. 3 μm . Dieses Keimmuster wurde bei einer Temperatur von 600°C acht Stunden lang im Rohofen getempert. In Übereinstimmung mit den in Abb. 8.40 dargestellten Ergebnissen der Temperung bei 600°C wurde die Siliziumschicht vollständig kristallisiert. Die Ausdehnung des Punktmusters auf eine Fläche von etwa 3 mm x 1 mm erlaubte die Aufnahme eines Raman-Spektrums von diesem Bereich aus laserkristallisierten Punkten und deren thermisch kristallisierten Zwischenräumen. In Abb. 8.42 ist dieses Raman-Spektrum im Vergleich mit einem zweiten von einem rein thermisch kristallisierten Bereich derselben Probe ohne Keimmuster dargestellt.

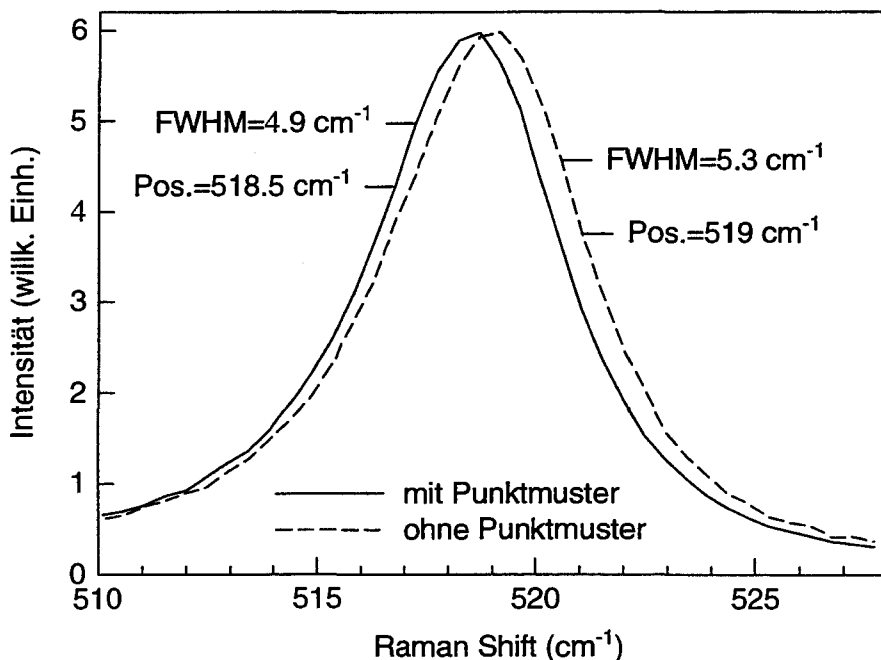


Abb. 8.42: Vergleich der Raman-Spektren eines laserkristallisierten Punktmusters (Abstand: 7.5 μm , Punktdurchmesser: 3.5 μm) mit thermisch kristallisierten Zwischenräumen ($T=600^\circ\text{C}$) und einem rein thermisch kristallisierten Bereich.

Dieser Vergleich soll den Einfluß der laserkristallisierten Keime auf die strukturellen Eigenschaften der thermisch kristallisierten Bereiche aufzeigen. Die TO-Mode des Bereiches mit Keimmuster besitzt eine Halbwertsbreite von 4.9 cm^{-1} und ihr Schwerpunkt liegt bei 518.5 cm^{-1} . Dagegen zeigt die TO-Mode der rein thermisch kristallisierten Schicht eine Breite von 5.3 cm^{-1} und liegt bei 519 cm^{-1} . Die Meßfehler der Linienbreiten betragen ca. 0.1, diejenigen der Positionen etwa 0.2 cm^{-1} .

Um die Oberflächenmorphologie und die Kristallite im Bereich der laserkristallisierten Punkte und deren unmittelbarer thermisch kristallisierter Umgebung zu untersuchen, wurde ein weiteres Keimmuster erzeugt. Der Abstand der Punkte beträgt $10\text{ }\mu\text{m}$ bei einem Durchmesser von $2\text{-}2.5\text{ }\mu\text{m}$ in einer 415 nm dicken Schicht. Die Schicht wurde 3.5 h bei 600°C im Rohofen getempert, um sowohl laser- und thermisch kristallisierte als auch amorph gebliebene Bereiche untersuchen zu können. Abb. 8.43 bzw. 8.44 zeigt eine Ausschnittvergrößerung vierer solcher Punkte unter dem Durchlichtmikroskop bzw. dem AFM. In Abb. 8.43 ist ein dendritisches Wachstum kristalliner Bereiche um die laserkristallisierten Punkte ähnlich wie in Abb. 8.40 zu erkennen. Die ursprünglichen laserkristallisierten Punkte erscheinen etwas dunkler. Die kristallinen Bereiche sind von amorphem Material umgeben, das aber auch von spontan entstandenem kristallinem Silizium durchsetzt ist.

Ein Vergleich mit dem Oberflächenprofil der Schicht (s. Abb. 8.44) zeigt, daß alle thermisch kristallisierten Bereiche eine leichte Absenkung erfahren haben und genau wie die amorphen Teile der Schicht sehr glatt sind. Die laserkristallisierten Punkte dagegen weisen eine starke Oberflächenrauigkeit auf. Abb. 8.45 zeigt die AFM-Aufnahme eines kristallinen Keimpunktes in dreidimensionaler Darstellung, Abb. 8.46 einen Schnitt durch dessen Oberflächenprofil.

In Abb. 8.45 ist die Oberflächenrauigkeit im Bereich des laserkristallisierten Punktes gut zu erkennen. Sie ist in der Mitte des Punktes am höchsten und fällt rotationssymmetrisch nach außen etwa bei dem halben Radius stark ab. Sowohl am Rand des rauheren Mittelpunktes als auch am Rand des gesamten laserkristallisierten Punktes zeigt sich jeweils ein Ring von Oberflächenpeaks. In der Mitte des Punktes scheint ein dritter Bereich höherer Peakkonzentration zu existieren. Der Querschnitt durch den Keimpunkt in Abb. 8.46 zeigt Peakhöhen im Mittelpunkt des laserkristallisierten Punktes bis zu 25 nm an. Die Bereiche zwischen den Peaks haben sich im Vergleich zu dem Niveau der ursprünglichen amorphen Schicht deutlich abgesenkt. Dieses Niveau ist links und rechts am Rand des Plots zu erkennen. Die Absenkung der thermisch kristallisierten Bereiche gegenüber der Oberfläche der amorphen Schicht beträgt etwa $6\text{-}7\text{ nm}$. Diese Bereiche sind ähnlich glatt wie die amorph gebliebene Umgebung.

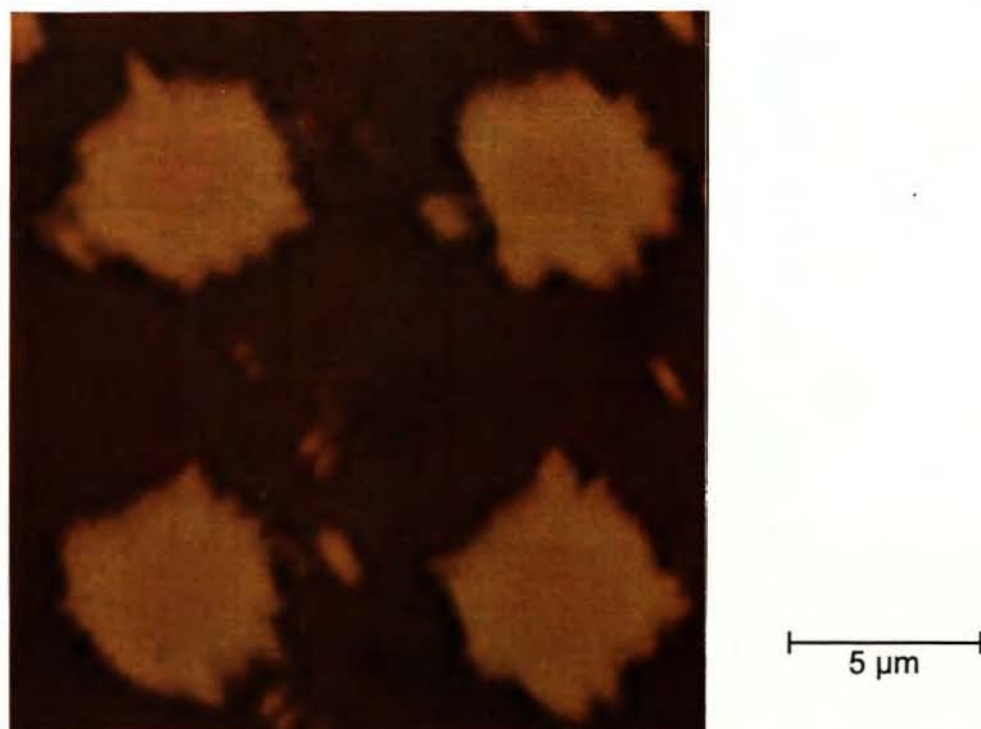


Abb. 8.43: Durchlicht-Mikroskopaufnahme von vier laserkristallisierten Punkten und deren thermisch kristallisierter Umgebung ($d=415\text{ nm}$).

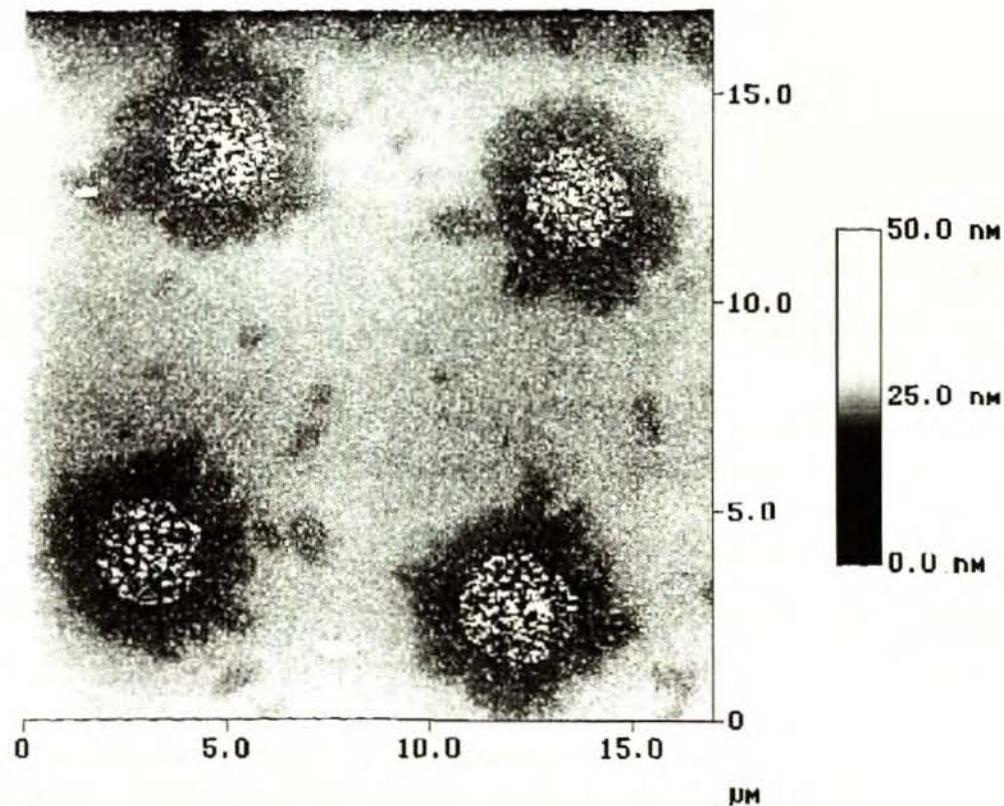


Abb. 8.44: AFM-Aufnahme der vier laserkristallisierten Punkte aus Abb. 8.43 und deren thermisch kristallisierter Umgebung.

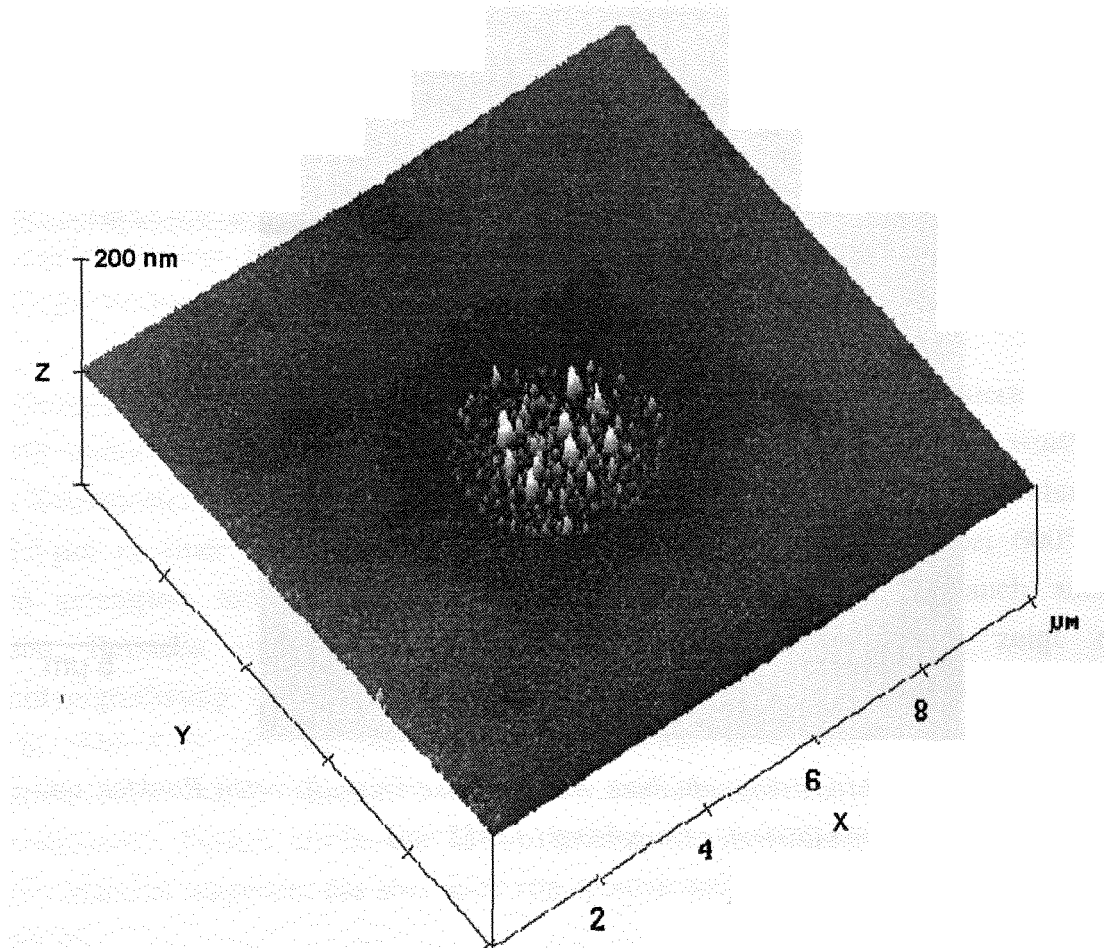


Abb. 8.45: AFM-Aufnahme eines laserkristallisierten Keimpunktes mit thermisch kristallisierter Umgebung in dreidimensionaler Darstellung.

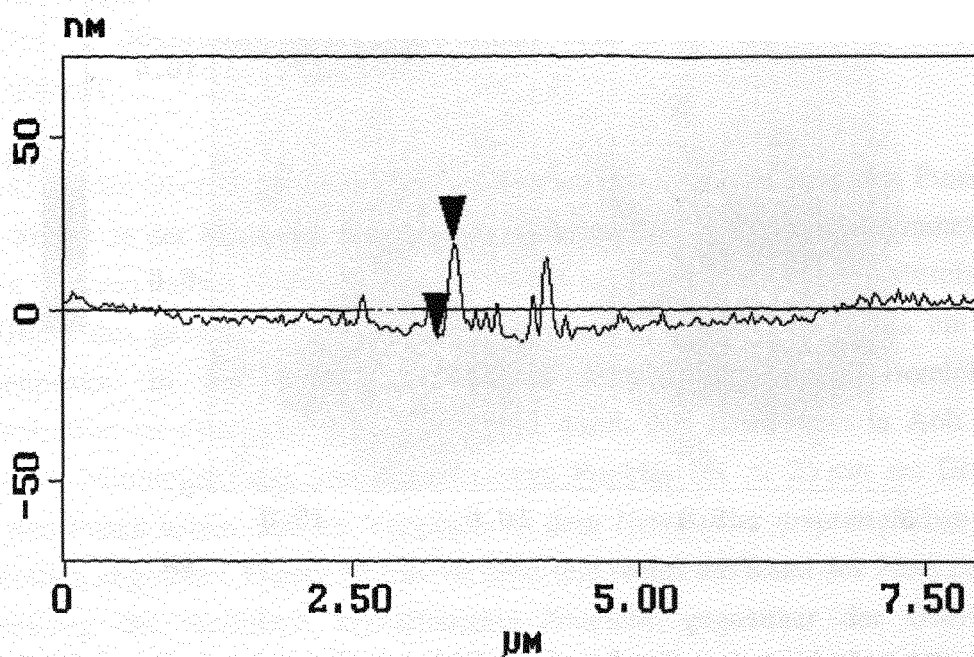


Abb. 8.46: Querschnitt durch das Oberflächenprofil des Keimpunktes in Abb. 8.45.

Zur genaueren Untersuchung der Kristallite in den laserkristallisierten Punkten und deren Umgebung wurden TEM-Planview-Aufnahmen mehrerer solcher Punkte angefertigt. Abb. 8.47 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme eines repräsentativen Punktes. Der graue strukturlose Bereich stellt die amorphe Matrix dar. Der laserkristallisierte Mittelpunkt mit einem Durchmesser von ca. $2.5\ \mu\text{m}$ ist durch kleine unregelmäßig angeordnete Kristallite einer Größe bis zu $100\ \text{nm}$ gekennzeichnet.

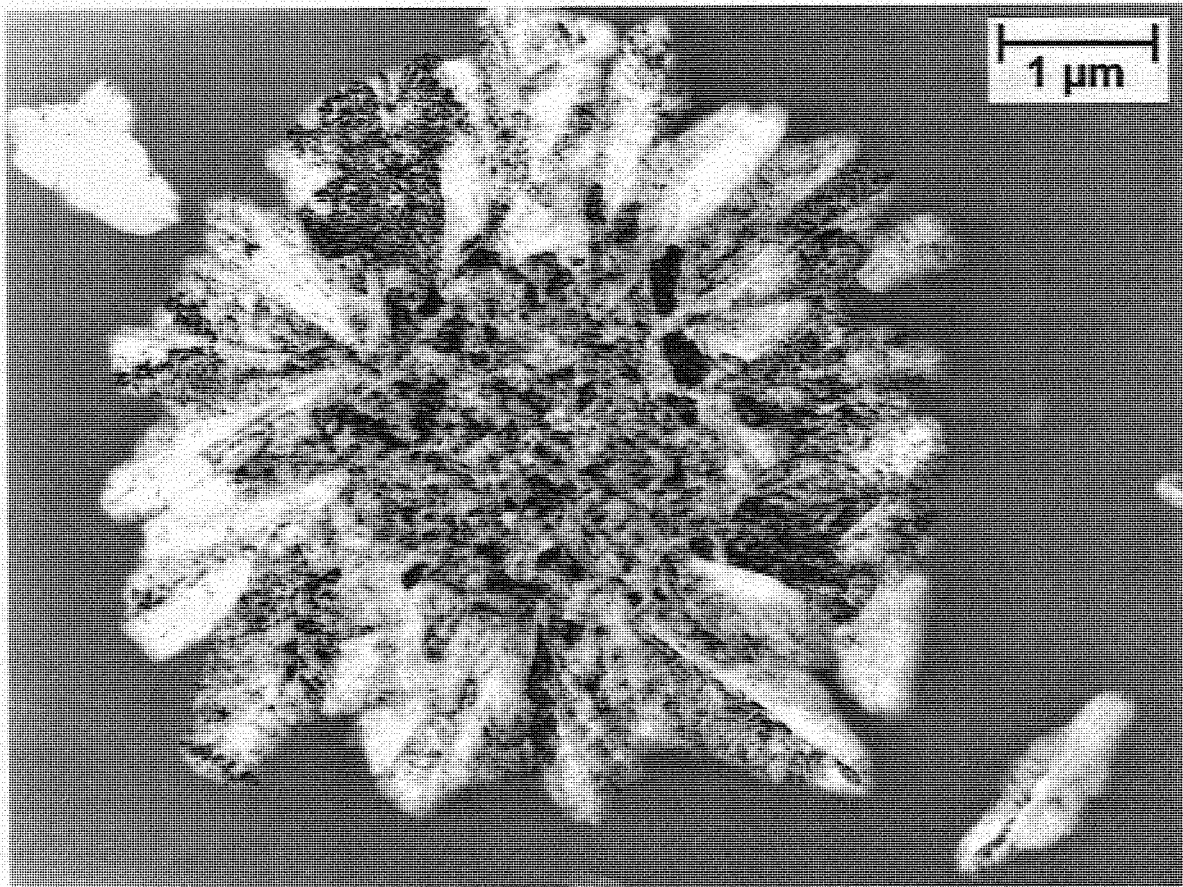


Abb. 8.47: TEM-Planview-Aufnahme eines repräsentativen laserkristallisierten Punktes mit thermisch kristallisierter Umgebung von der Probe aus Abb. 8.43 bis 8.46.

Um den laserkristallisierten Keimpunkt herum befinden sich sternförmig angeordnet große thermisch entstandene Kristallite, welche eine Art Zigarrenform aufweisen. Messungen aus den TEM-Aufnahmen ergaben eine Ausdehnung in der Längsachse von etwa 1.5 bis $2\ \mu\text{m}$. Vor allem in Ausschnittvergrößerungen ist deutlich zu erkennen, daß diese Kristallite entlang einer Zwillingsgrenze gewachsen sind (vgl. Diskussion). In der amorphen Matrix sind auch spontan entstandene Kristallite zu erkennen, deren Größe z. T. mit den sternförmig angeordneten Kristalliten vergleichbar ist. Auch sie weisen eine längliche Form auf, und in ihrer Längsachse verläuft eine Zwillingsgrenze. Unter den spontan entstandenen Kristalliten

befinden sich jedoch auch viele kleinere Exemplare, wie sie in Abb. 8.47 rechts und unten zu erkennen sind. Dies zeigte sich besonders in TEM-Überblicksaufnahmen. Da die Probe 3.5 h lang getempert wurde, ergibt sich für die an den laserkristallisierten Punkten gewachsenen und die größten spontan entstandenen Kristallite eine Wachstumsgeschwindigkeit von $1.2 \cdot 10^{-10}$ bis $1.6 \cdot 10^{-10}$ m/s. Dies gilt für die spontan entstandenen Körner unter der Voraussetzung, daß sie bevorzugt in eine Richtung ihrer Längsachse wachsen (s. Diskussion).

8.1.3d Diskussion

Die Laser-Mikroskop-Einheit hat sich als vielseitig einsetzbares Instrument für eine kontrollierte und reproduzierbare strukturierte Kristallisierung erwiesen. Die strukturierte Kristallisierung großer Flächen nimmt allerdings lange Bearbeitungszeiten in Anspruch. Die großflächige Erzeugung von kristallinen Punkt- und Streifenmustern durch die Dreistrahl-Interferenzanlage wird jedoch auf Grund der Inhomogenitäten im Strahlprofil des Nd-YAG-Lasers erschwert (vgl. Abb. 8.39). Auf kleineren Flächen konnten aber bereits befriedigende Ergebnisse mit dieser Methode erzielt werden [87, 99]. Für die Untersuchung einzelner Keime im Rahmen dieser Arbeit stand die Reproduzierbarkeit der Punktmuster im Vordergrund. Daher wurde die Laser-Mikroskop-Einheit zur strukturierten Kristallisierung der Schichten verwendet.

Durch die strukturierte Kristallisierung konnte eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften des umgebenden thermisch kristallisierten Materials erreicht werden. Dies wurde durch eine bevorzugte Kristallisation im Bereich der bereits laserkristallisierten Punkte in Verbindung mit einer starken Anisotropie der Kristallisationsgeschwindigkeit verursacht (s.u.).

Die laserkristallisierten Keime in der amorphen Schicht in Abb. 8.40 beginnen bei 600°C zu wachsen, bevor spontan entstandene kristalline Bereiche sichtbar werden. Die Keime der spontanen Kristallisierung sind erst nach etwa 2.5 h Temperzeit zu beobachten. TEM-Aufnahmen wie Abb. 8.47 zeigen jedoch spontan entstandene Kristallite, welche die gleiche Größe besitzen wie die sternförmig um die laserkristallisierten Punkte gewachsenen. Daher ist davon auszugehen, daß bei vergleichbarer Wachstumsgeschwindigkeit (vgl. auch Abb. 8.41) schon zu Beginn der Temperung eine spontane Nukleation auftritt. Die noch sehr kleinen Keime können jedoch im Lichtmikroskop nicht aufgelöst werden.

In der Umgebung der laserkristallisierten Punkte tritt eine bevorzugte Kristallisation ein. Der grenzflächenkontrollierte Prozeß [5] der Festphasenkristallisation findet nur an der Grenzfläche von Kristalliten und der sie umgebenden amorphen Matrix statt [100, 101]. Die Grenzflächen der bereits durch die Laserbestrahlung erzeugten kristallinen Punkte bilden präferenzielle Wachstumsfronten der kristallinen Phase. Ob die durch Laserbestrahlung erzeugten Körner weiterwachsen oder hauptsächlich neue Nukleationskeime an der Grenzfläche gebildet werden, geht aus den TEM-Aufnahmen nicht hervor. Es wurde jedoch beobachtet, daß die Aktivierungsenergie für spontane Nukleation durch heterogene Nukleationsumgebungen herabgesetzt werden kann [102]. Dies könnte eine hohe Nukleationsdichte an den laserkristallisierten Punkten im Vergleich zur amorphen Matrix erklären, wie sie anhand von Abb. 8.47 zu vermuten ist.

Toet et al. führen die bevorzugte Kristallisierung im Bereich von laserkristallisierten Punkten auf Spannungen in der Schicht zurück [103]. Eine direkt in den laserkristallisierten Punkten erzeugte Dehnungsspannung wird durch den Dichteunterschied zwischen kristallinem und amorphem Silizium und den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des laserkristallisierten Materials und des Substrats verursacht [104] (vgl. auch Kap. 8.1.2.1d). Als Folge wird das umliegende amorphe Material zu dem laserkristallisierten Keim gezogen. Dies führt in der amorphen Schicht zu einer Dehnungsspannung radial und einer Kompressionsspannung tangential zum Zentrum des Keims. Toet et al. bestimmten die Differenz dieser Spannungen am Rand der laserkristallisierten Punkte zu etwa 4.5 kbar. Es wurde beobachtet, daß Spannungen in der amorphen Siliziumschicht bei thermischer Kristallisierung zur Entstehung größerer Kristallite führen [105-107].

TEM-Aufnahmen wie Abb. 8.47 zeigen jedoch, daß die im Rahmen dieser Untersuchungen im Bereich der laserkristallisierten Punkte entstandenen Kristallite fast ausschließlich von der Grenzfläche dieser Punkte aus gewachsen sind. Falls eine Spannung im Bereich der Punkte die Nukleationswahrscheinlichkeit erhöhen würde, so wären auch Keime in diesem Bereich entstanden, die sich nicht direkt an die ursprüngliche Grenzfläche anschließen. Auch die Wachstumsgeschwindigkeit liegt im Bereich der laserkristallisierten Keime nicht höher als in der amorphen Matrix. Dies wird durch das Auftreten von spontan entstandenen Kristalliten belegt, welche die gleiche Größe besitzen wie die an den laserkristallisierten Punkten gewachsenen Körner. Daher erscheint hier ein Einfluß der Spannungen in der Schicht auf die präferenzielle Kristallisation an den laserkristallisierten Punkten unwahrscheinlich. Allein die Existenz der Grenzfläche könnte dafür verantwortlich sein. Die Schichtkante direkt an dem in Abb. 8.40d und e zu erkennenden Kratzer bietet ebenfalls eine heterogene Nukleationsumgebung, an der bevorzugt Kristallite entstehen.

Die spontan kristallisierten Keime zeigen sehr unterschiedliche Größen. Dies könnte auf verschiedene statistisch bestimmte Nukleationszeitpunkte zurückzuführen sein. Morgiel et al. [102] haben eine kritische Nukleusgröße nahe der Grenzfläche der amorphen Siliziumschicht zum Glassubstrat bestimmt. Keime einer Größe von 20-60 Å wuchsen kaum, während Kristallite mit einer Ausdehnung zwischen 50 und 100 Å einen Übergang zu einem schnellen Wachstum zeigten. Einige kleine Nukleationskeime können sich vermutlich relativ früh gebildet haben, benötigten aber eine längere Phase sehr langsamen Wachstums, um die kritische Größe zu überschreiten. Die in den Durchlicht-Mikroskopaufnahmen Abb. 8.40 und 8.43 zu erkennenden spontanen Kristallisationskeime befinden sich bereits in der Phase schnellen Wachstums.

Das dendritische Wachstum der kristallinen Bereiche um die laserkristallisierten Punkte ist in Abb. 8.40 ab einer Temperzeit von 2.5 h deutlich zu beobachten. Die TEM-Aufnahme, Abb. 8.47, läßt vermuten, daß dieses dendritische Wachstum bereits von Beginn der Temperung an stattfindet, aber erst später im Lichtmikroskop aufgelöst werden kann. Dafür spricht auch, daß die spontan kristallisierten Bereiche bereits früh, nachdem sie im Lichtmikroskop erkannt werden können, dendritische Facetten aufweisen. Das dendritische Wachstum ist eine direkte Folge einer Anisotropie der Kristallisationsgeschwindigkeit.

Bei einer Diamantstruktur wird das Kristallitwachstum durch das Wachstum von (111)-Ebenen bestimmt. Ihre Wachstumsgeschwindigkeit ist die langsamste und ihre Grenzflächenenergie die kleinste aller (hkl)-Ebenen [39, 108] (s. auch Kap. 5.2). Der wachstumslimitierende Prozeß ist die Nukleation einer neuen atomaren Stufe, an der sich weitere Atome anlagern können. Für einen solchen Nukleationsprozeß auf einer defektfreien (111)-Ebene wird die gleichzeitige Bindung dreier Atome an die entsprechenden Gitterplätze benötigt. An dem Endpunkt einer Zwillingsgrenze am Übergang zur amorphen Matrix sind jedoch nur zwei Atome zur Nukleation einer neuer (111)-Ebene erforderlich [40]. Dies gilt wegen der Symmetrie der Diamantstruktur jedoch nur für einen der Endpunkte einer Zwillingsgrenze. Daher erfolgt das Kristallitwachstum neben der kristallographischen Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit bevorzugt entlang von Zwillingsgrenzen in $\langle 112 \rangle$ -Richtung [109].

TEM-Untersuchungen haben ergeben, daß bei der Festphasenkristallisation von Silizium die Kristallite bereits ab einer Größe von einigen nm vielfach verzwillingt sind [110]. Die Kristallite wachsen bereits in einem frühen Stadium hauptsächlich entlang der Zwillingsgrenzen in $\langle 112 \rangle$ -Richtung und stoßen an die Oberfläche und an die Substratgrenzfläche. Ab diesem Zeitpunkt können die Wachstumsfronten nur noch innerhalb der Filmebene verlaufen. Letztlich entstehen planare dendritische Kristallite [111]. Da die Festphasenkristallisation von Silizium mit Zwillingsbildung verbunden ist, wurde das

dendritische Wachstum häufig nachgewiesen [103, 108, 109, 112]. Auch die im Rahmen dieser Arbeit thermisch kristallisierten Siliziumschichten zeigen eine deutliche Zwillingsbildung, welche durch das Auftreten der dafür typischen Raman-Linie bei 495 cm^{-1} [61] belegt wird.

Die etwa konstante Wachstumsgeschwindigkeit sowohl für die laserkristallisierten als auch für die spontan entstandenen Keime bei einer festen Temperatur (s. Abb. 8.41) ist typisch für einen grenzflächenkontrollierten Wachstumsprozeß [109]. Im Mittel unterscheiden sich die Geschwindigkeiten des spontanen und induzierten Wachstums kaum, wodurch sich auf einen ähnlichen Mechanismus schließen läßt. Dies wird durch die TEM-Aufnahme, Abb. 8.47, belegt. Danach sind fast alle Kristallite, wie bereits vermutet, bevorzugt entlang einer Zwillingsgrenze gewachsen und zeigen eine typische längliche Form. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde anhand von TEM-Aufnahmen zu etwa $1,2 \cdot 10^{-10}$ bis $1,6 \cdot 10^{-10}$ m/s bestimmt. Die aus den Lichtmikroskopaufnahmen ermittelte Geschwindigkeit liegt mit $2,2 \cdot 10^{-10}$ m/s etwas höher. Diese Kristallisationsgeschwindigkeiten liegen in der Größenordnung, wie sie für eine Festphasenkristallisation bei 600°C ohne Berücksichtigung des Einflusses der Zwillingsgrenzen zu erwarten ist [39] (vgl. auch Abb. 5.1).

Auf Grund der Beobachtungen in Abb. 8.40 ist davon auszugehen, daß bei einem laserkristallisierten Punktmuster mit $7,5\text{ }\mu\text{m}$ Punktabstand und einem Punktdurchmesser von $3,5\text{ }\mu\text{m}$ bei der anschließenden Temperung spontane Kristallisierung keine entscheidende Rolle spielt (Erklärung siehe Ergebnisse). Der Vergleich der Raman-Spektren in Abb. 8.42 zeigt eine wesentlich geringere Breite der TO-Mode als bei der gleichen rein thermisch kristallisierten Schicht. Dies ist auf größere Kristallite bzw. eine bessere Kristallitqualität zurückzuführen. Die leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu der rein thermisch kristallisierten Schicht spiegelt die Spannungen wieder, welche durch die laserkristallisierten Punkte erzeugt wurden.

Der Unterschied zwischen den Raman-Spektren kann nicht durch eine Superposition der laser- und thermisch kristallisierten Volumenanteile erklärt werden. Bei den gewählten Punktabständen und -durchmessern beträgt der Anteil des laserkristallisierten Materials in der Schicht etwa 20 %. Eine gewichtete Superposition des Spektrums der rein thermisch kristallisierten Schicht mit dem Spektrum einer laserkristallisierten Schicht mit den besten in Kap. 8.1.2.1 und 8.1.2.2 gezeigten strukturellen Eigenschaften würde eine Linienbreite von $5,2\text{ cm}^{-1}$ ergeben. Dieser Wert kommt nur zustande, wenn beide Linienmitten genau aufeinandergelegt werden. Bei einer Berücksichtigung der unterschiedlichen Linienpositionen in der Superposition ergibt sich sogar eine Verbreiterung gegenüber der rein thermisch kristallisierten Schicht auf $5,4\text{ cm}^{-1}$. Daher ist die Linienbreite von $4,9\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum der

durch Laserkristallisierung bekeimten Schicht eindeutig auf eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften der thermisch erzeugten Kristallite zurückzuführen.

Die Ursache dieser Verbesserung liegt, wie bereits zu Beginn der Diskussion erwähnt, in der bevorzugten Kristallisation im Bereich der bereits laserkristallisierten Punkte in Verbindung mit der starken Anisotropie der Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Grenzfläche zu dem laserkristallisierten Material bietet eine heterogene Nukleationsumgebung, an der eine sehr viel größere Dichte an Kristalliten entsteht als in der amorphen Matrix. Da diese Kristallite sehr eng nebeneinander liegen und in den Halbraum der amorphen Umgebung hineinwachsen müssen, kommt es zu einem Überwachsen von Kristalliten. Nur diejenigen, die eine Zwillingsgrenze in $\langle 112 \rangle$ -Richtung etwa radial zu dem laserkristallisierten Punkt besitzen, setzen sich gegenüber ihren unmittelbaren „Konkurrenten“ um den amorphen Halbraum durch. Diese Zwillingsgrenze erlaubt es den Kristalliten, schneller von dem laserkristallisierten Punkt aus zu wachsen als ihre Nachbarn. Dieses kontrollierte radiale Wachstum erhöht die durchschnittliche Kristallitgröße gegenüber der spontanen statistischen Kristallisation. Dort finden sich zwar auch Körner vergleichbarer Größe, in der Endphase der Kristallisation stoßen jedoch viele kleinere Kristallite, die aus späteren oder langsameren Nukleationen entstanden sind, an die Korngrenzen ihrer Nachbarn. Diese können bei der Festphasenkristallisation nicht überwunden werden und führen zu einer großen Dichte sehr kleiner und mittelgroßer Kristallite.

Ein Vergleich der vier laserkristallisierten Punkte in der Durchlicht-Mikroskopaufnahme in Abb. 8.43 mit dem Oberflächenprofil dieses Ausschnitts (Abb. 8.44) zeigt eine leichte Absenkung der thermisch kristallisierten Bereiche gegenüber der amorphen Schicht. Dabei verhalten sich die kristallisierten Bereiche um die laserkristallisierten Punkte ähnlich wie die spontan entstandenen Keime. Die Absenkung (vgl. Abb. 8.46) beträgt 6-7 nm und damit ca. 1.6% der Schichtdicke.

Diese Kontraktion ist auf den Dichteunterschied zwischen amorphem und kristallinem Silizium zurückzuführen, der allerdings 3% beträgt [69]. Daher konnte die Schicht nicht vollständig relaxieren, wodurch die Verschiebung der TO-Mode um 1 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber einkristallinem Silizium zu erklären ist. Die glatte Oberfläche der thermisch kristallisierten Bereiche ist durch den grenzflächenkontrollierten Wachstumsprozeß der Kristallite zu erklären. Die Verschiebung der Atome in der amorphen Phase beträgt nicht mehr als einen Gitterplatz [112]. Wenn ein Kristallit während des Wachstums die Schichtoberfläche erreicht, kann er nicht über diese hinauswachsen. Es findet kein weiterer Materialtransport in der Wachstumsrichtung statt, so daß die Schichtoberfläche die Wachstumsgrenze darstellt und glatt bleibt.

Im Gegensatz dazu zeigen die laserkristallisierten Punkte eine Oberflächenrauigkeit in der Größenordnung bis 25 nm. Lichtstreuung an dieser Oberflächenrauigkeit verursacht die dunklere Färbung der Punkte in den Durchlicht-Mikroskopaufnahmen im Vergleich zu den thermisch kristallisierten Bereichen (vgl. Abb. 8.40e-g und Abb. 8.43). Hier wird die Schicht aufgeschmolzen, und eine starke Materialdiffusion findet statt. Dabei ist die Bildung von Oberflächenpeaks auf laterale Temperaturgradienten zurückzuführen. Die Peaks entstehen an den Stellen höherer Temperatur (s. Kap. 8.1.2.2). Die ringförmige Anordnung der Oberflächenpeaks (s. Abb. 8.45) ist auf eine ringförmige Modulation des Laserstrahlprofils zurückzuführen. Diese Modulation ist durch Beugung an einer Blende entstanden, die verwendet wurde, um den Strahlquerschnitt zum Schutz der Mikroskopobjektive einzuschränken.

8.2 Epitaxieversuche mit CoSi_2 -Schichten

Die Erzeugung von polykristallinen Kobaltdisilizid- (CoSi_2 -) Schichten auf amorphen Substraten soll genutzt werden, um auf diesem Material mikro- oder polykristalline Siliziumschichten mit den in Kap. 3.1 geforderten Eigenschaften herzustellen (siehe auch Kap. 1 und Kap. 3.2). In den bei Raumtemperatur in der MBE-Anlage hergestellten amorphen Schichten aus Kobalt und Silizium im Verhältnis 1:2 auf amorphen Substraten (s. Kap. 8.2.2) bilden sich im Vergleich zu amorphem Silizium bereits bei niedrigeren Temperaturen größere Kristallite. Wegen der geringen Gitterfehlانpassung von CoSi_2 und Silizium (s. Kap. 2.3) ist eine Siliziumepitaxie auf CoSi_2 -Schichten möglich. Diese soll eine Verbesserung der strukturellen Eigenschaften der Siliziumkristallite gegenüber der Erzeugung direkt auf amorphen Substraten erlauben. Die gut leitfähigen metallischen CoSi_2 -Schichten können gleichzeitig als Rückseitenkontakt in Dünnschichtsolarzellen verwendet werden.

8.2e Ergebnisse

Als Substrate für die CoSi_2 -Schichten wurden Corning-Glas oder kristalline (100)-Siliziumwafer mit natürlichem Oberflächenoxid verwendet. Letztere bieten den Vorteil, wesentlich einfacher für TEM-Aufnahmen präpariert werden zu können. Durch die amorphe Oxidschicht wird keine Kristallinformation von dem Siliziumwafer an die CoSi_2 -Schichten weitergegeben. Daher lassen sich die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen für das Siliziumsubstrat auf das Wachstum auf Corning-Glas übertragen. Die Entstehung der Phase CoSi_2 während der Temperung konnte neben TEM-Beugungsbildern durch Reflektivitätsmessungen nachgewiesen werden. Die Leitfähigkeit der Schichten betrug bei Raumtemperatur etwa $5.3 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ und liegt damit nur knapp unter der Leitfähigkeit von monokristallinen CoSi_2 -Schichten von $7.4 \cdot 10^4 \text{ S/cm}$ [18].

In Abb. 8.48 ist eine 150 nm dicke durch zehnstündiges Tempern bei 550°C entstandene CoSi_2 -Schicht auf c-Si mit natürlichem Oberflächenoxid zu erkennen. Die Kristallite besitzen eine Ausdehnung von einigen 10 bis zu 100 nm und liegen damit in der Größenordnung der Schichtdicke. Auf dieser polykristallinen Schicht wurde eine etwa 400 nm dicke mikrokristalline Schicht mit Hilfe von PECVD aufgewachsen.

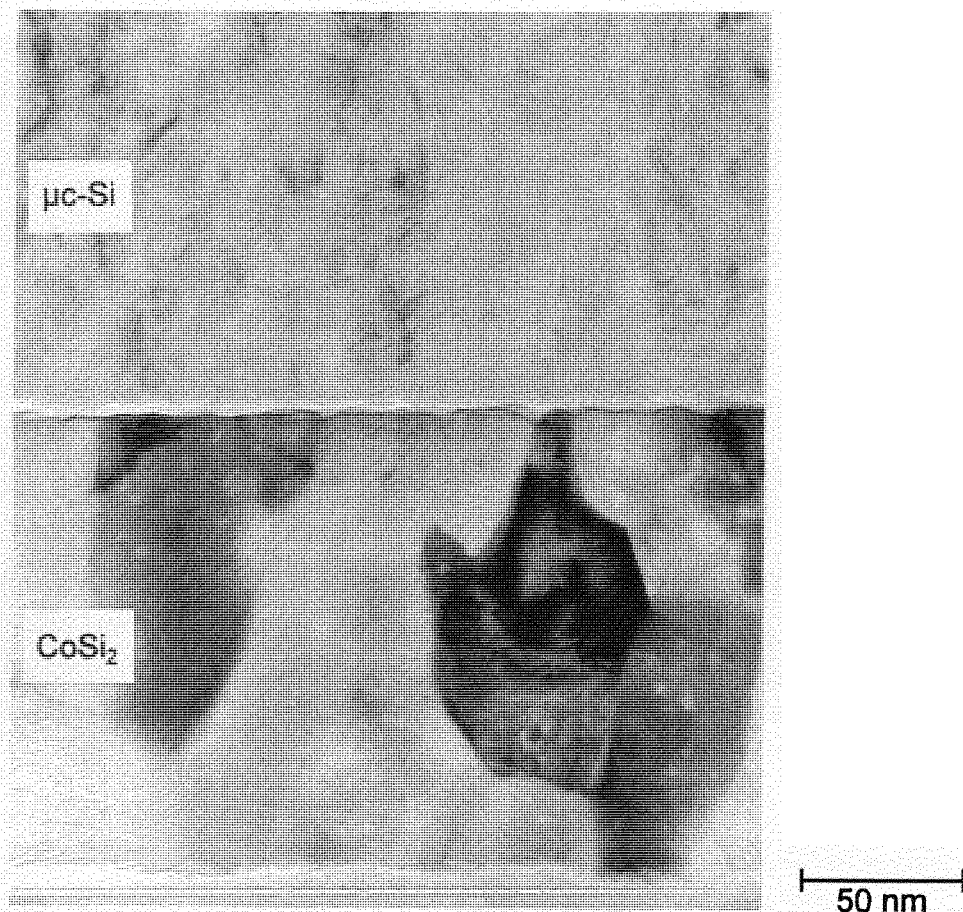


Abb. 8.48: Bei 550°C hergestellte 150 nm dicke CoSi₂-Schicht auf c-Si mit natürlichem Oberflächenoxid, auf die eine 400 nm dicke mikrokristalline PECVD-Siliziumschicht deponiert wurde.

Vor dem Aufwachsen der PECVD-Schicht wurde die Oberfläche der CoSi₂-Schicht gereinigt, um das an Luft entstandene Oberflächenoxid von dieser Schicht zu entfernen. Die Probe wurde 60 s in AF91, eine Flußsäure-Ätzlösung, getaucht und nach dem Einschleusen in die PECVD-Anlage 15 min mit Wasserstoff geätzt. An der Grenzfläche zwischen CoSi₂- und mikrokristalliner Siliziumschicht ist dennoch ein Saum zu erkennen, der auf eine dünne amorphe Schicht schließen läßt. Die mikrokristalline Siliziumschicht zeigt im Raman-Spektrum keine Unterschiede zu einer während der gleichen Deposition direkt auf Corning-Glas abgeschiedenen Schicht. Sie ist jedoch im Bereich der Grenzfläche sehr kompakt und zeigt dort keine Löcher, sog. „Voids“, wie sie bei der Deposition auf Glassubstraten zu beobachten sind [113]. Die hochaufgelöste TEM-Aufnahme, Abb. 8.49, zeigt eine Ausschnittvergrößerung der Grenzfläche. Deutlich ist eine amorphe Zwischenschicht zu erkennen, die jedoch an einigen Stellen unterbrochen oder dünner ist. Hier wurde die Orientierung der CoSi₂-Kristallite auf die Siliziumschicht übertragen. Es fand eine lokale Epitaxie statt.

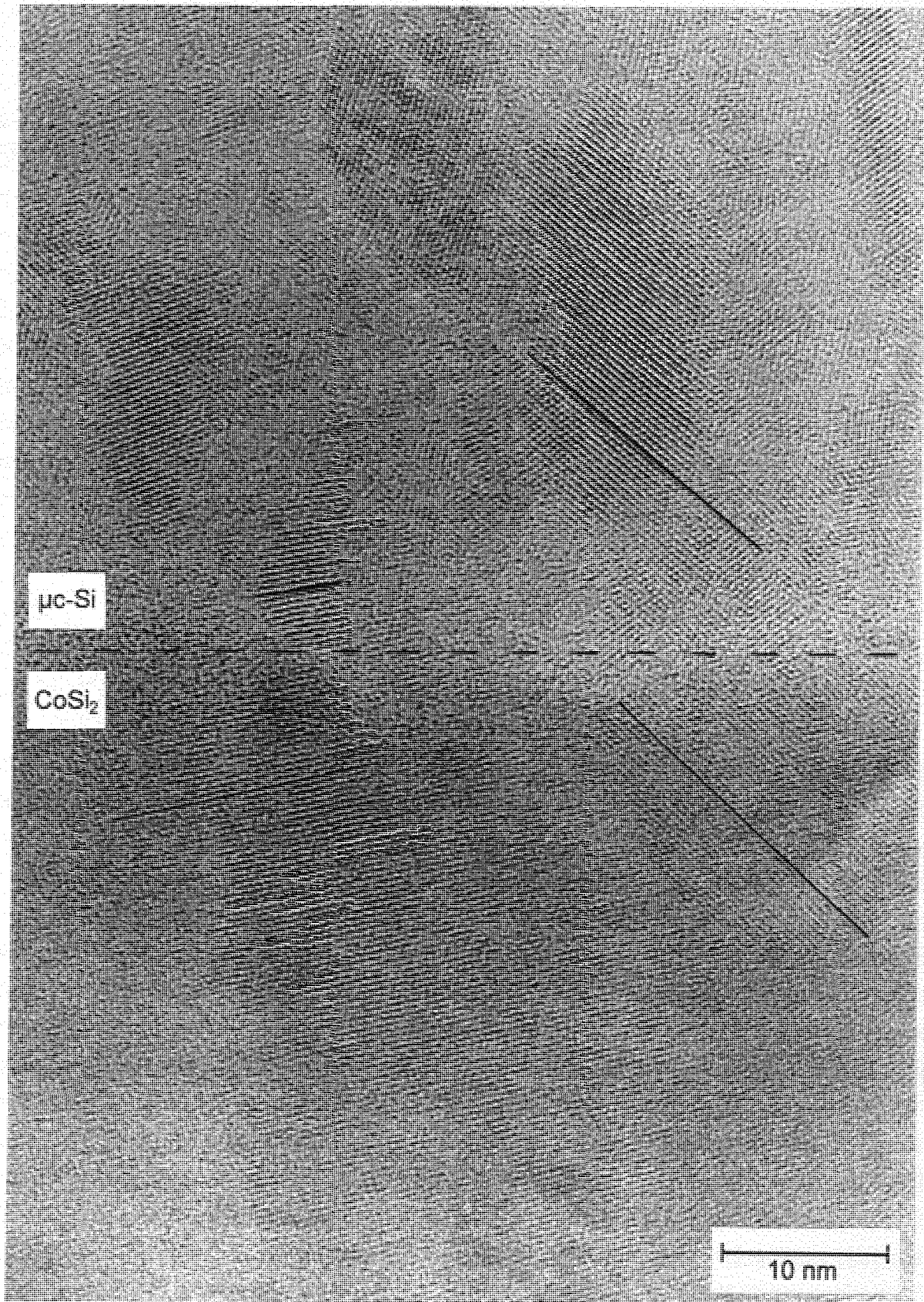


Abb. 8.49: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen der CoSi_2 - und der mikrokristallinen PECVD-Siliziumschicht aus Abb. 8.48. An den Stellen der Übertragung der Kristallorientierung sind Netzebenen markiert.

Die lokale Epitaxie unterbindet jedoch wegen der begrenzten Nukleationsflächen einheitlicher Orientierung nicht die Entstehung der für PECVD-gewachsenes mikrokristallines Silizium typischen Säulen mit Domänenstruktur [31] (s. auch Abb. 8.48).

Um die chemische Zusammensetzung der Probe im Bereich der Grenzfläche zu ermitteln, wurde Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) mit hoher Ortsauflösung durchgeführt. Eine Beschreibung dieser Methode ist z. B. in [114] zu finden. Dabei wurde in der amorphen Zwischenschicht Sauerstoff nachgewiesen. Dies läßt darauf schließen, daß es sich bei dieser Schicht um Reste des Oberflächenoxids handelt. Ferner wurde gezeigt, daß keine wesentliche Verschleppung (≥ 1 at. %) von Kobalt-Atomen in die mikrokristalline Siliziumschicht stattgefunden hat und daß auch kein Kobalt in den amorphen Bereichen zu finden ist. Um das Oxid an der Oberfläche der CoSi_2 -Schicht vollständig zu entfernen, wurden verschiedene Reinigungsverfahren untersucht. Ein zusätzlicher fünfminütiger Beschuß der Schichtoberfläche mit Argon-Ionen brachte keine wesentliche Verbesserung. Ein Verzicht auf den Wasserstoff-Ätzprozeß in der Depositionskammer führte zu einer deutlichen Verschlechterung. In hochaufgelösten TEM-Aufnahmen war hier eine dickere amorphe Zwischenschicht zu erkennen. An keiner Stelle konnte dabei eine Übertragung der Kristallorientierung nachgewiesen werden. Auch hier zeigten sich jedoch im Gegensatz zu einer Deposition auf Corning-Glas keine Voids im Bereich der Grenzfläche. Im Gegensatz zu den Epitaxieversuchen auf CoSi_2 konnte von kristallinem (100)-Silizium das natürliche Oxid durch AF91- und Wasserstoffätzen vollständig entfernt werden. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen zeigten eine großflächige Homoepitaxie durch PECVD auf diesem gereinigten einkristallinen Si-Substrat. Es waren keine Voids an der Grenzfläche zu erkennen.

Ferner wurden Versuche mit Laserkristallisierung durchgeführt. Bei einer Bestrahlung von amorphen Schichten aus Kobalt und Silizium im Verhältnis 1:2 mit Pulsen von 1064 und 532 nm konnte kein CoSi_2 hergestellt werden. Entweder blieb das Material amorph oder die Ablationsschwelle wurde überschritten. Der Grund dafür könnte in der hohen Absorption des metallischen Materials liegen. Die Schichtoberfläche wird vermutlich bei der Entstehung von CoSi_2 sehr heiß und es entsteht ein hoher Temperaturgradient. Daher wurden die CoSi_2 -Schichten bei 550°C im Rohrofen kristallisiert. Nach dem oben beschriebenen Reinigungsverfahren wurden auf den CoSi_2 -Schichten amorphe Siliziumschichten verschiedener Dicke deponiert. Eine Laserkristallisierung dieser Schichten sollte eine Übertragung der Kristallorientierung der darunterliegenden CoSi_2 -Kristallite ermöglichen, da die CoSi_2 -Schichten die Pulse stark absorbieren und die Grenzfläche sehr heiß wird. Die Wachstumsfront sollte daher von dieser Grenzfläche ausgehen. Es wurde eine Anregungswellenlänge von 532 nm verwendet, damit ein größerer Teil der Energie bereits in der a-Si-Schicht absorbiert wird und eine Ablation der zu heißen CoSi_2 -Schicht verhindert werden kann. Die Proben wurden jeweils mit 200 Pulsen bestrahlt und mit Hilfe von Raman-

Spektroskopie charakterisiert. Die besten Ergebnisse konnten für 100 nm dicke a-Si-Schichten bei einer Pulsenergie von etwa 75 mJ pro cm^2 erzielt werden. Eine amorphe Phase konnte im Raman-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Die Linienbreite des kristallinen Materials betrug 7.3 cm^{-1} . Die Linienposition lag bei 512 cm^{-1} (s. Diskussion). Da durch Laserkristallisierung amorpher Siliziumschichten direkt auf Corning-Glas bessere Resultate erzielt werden können (vgl. Kap. 8.1.2), wurde dieses Konzept zunächst nicht weiterverfolgt.

Um die Problematik der Oxidschicht auf den CoSi_2 -Schichten bei Epitaxieversuchen zu vermeiden, wurden sowohl die CoSi_2 - als auch die darüberliegenden Siliziumschichten in der in Kap. 4.2 erwähnten MBE-Anlage in situ hergestellt. Dabei wurden (100)-Siliziumwafer mit natürlichem Oberflächenoxid verwendet, da Corning-Glas in dieser MBE-Anlage auf Grund von Kontaminationen nur bei Raumtemperatur bedampft werden kann. Zunächst wurden wie oben beschrieben Co und Si bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:2 aufgedampft. Die anschließende Temperung bei 550°C bzw. die Umwandlung in CoSi_2 erfolgte in situ. Anschließend wurde die Temperatur bei 550°C gehalten und 100 nm Silizium bei einer Rate von 1 Å/s aufgedampft, um ein epitaktisches Wachstum auf den CoSi_2 -Kristalliten zu bewirken. Abb. 8.50 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme dieser Probe. Auf den ca. 200 nm großen CoSi_2 -Kristalliten sind Si-Kristallite einer Ausdehnung von ca. 100 nm entstanden. Die rauhe Grenz- bzw. Schichtoberfläche deutet auf eine Materialdiffusion hin. U. u. besaß die CoSi_2 -Schicht nicht die exakte Stöchiometrie Co:Si im Verhältnis 1:2. Im Raman-Spektrum zeigt die Si-Schicht eine Linienbreite von 4.8 cm^{-1} bei einer Linienposition von 519.7 cm^{-1} und damit sehr gute strukturelle Eigenschaften. Ob eine Epitaxiebeziehung zwischen CoSi_2 - und Siliziumkristalliten besteht, muß noch geklärt werden.

Darüber hinaus wurden in der MBE-Anlage 150 nm dicke amorphe Co:Si-Schichten (1:2) und darauf 100 nm dicke a-Si-Schichten bei Raumtemperatur abgeschieden. Dieses Schichtpaket wurde bei verschiedenen Temperaturen im Rohofen getempert. Da CoSi_2 schon bei niedrigeren Temperaturen kristallisiert als Silizium, soll die Kristallisationswärme ausgenutzt werden, um ein von der Grenzfläche ausgehendes epitaktisches Wachstum von Si-Kristalliten zu ermöglichen. Bei einer Temperatur von 550°C , bei der bereits polykristallines CoSi_2 entsteht, blieb die Siliziumschicht vollständig amorph. Erst bei 600°C zeigte die Schicht nach 10 h Temperzeit im Raman-Spektrum einen kristallinen Anteil von 20-30 %. Abb. 8.51 zeigt eine TEM-Querschnittsaufnahme dieser Probe. Die Kristallite in der Siliziumschicht scheinen von der Grenzfläche aus gewachsen und nicht spontan entstanden zu sein. Die Siliziumkristallite sind deutlich kleiner als in Abb. 8.50. Im Bereich der Oberfläche befindet sich das im Raman-Spektrum nachgewiesene amorphe Material. Der Grund für die präferentielle Kristallisation an der Grenzfläche kann entweder ein lokales epitaktisches Wachstum, die Kristallisationswärme von CoSi_2 , oder einfach die heterogene Nukleationsumgebung sein.

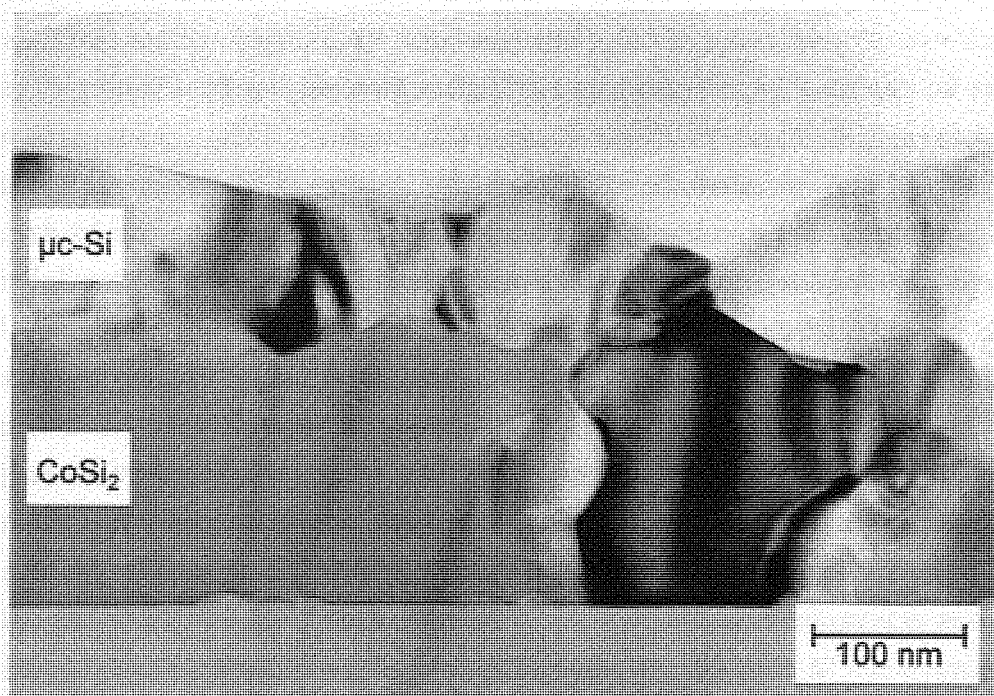


Abb. 8.50: TEM-Querschnittsaufnahme einer bei 550°C in situ getemperten CoSi_2 -Schicht ($d=150\text{ nm}$) und einer in situ bei der gleichen Temperatur aufgedampften Si-Schicht ($d=100\text{ nm}$).

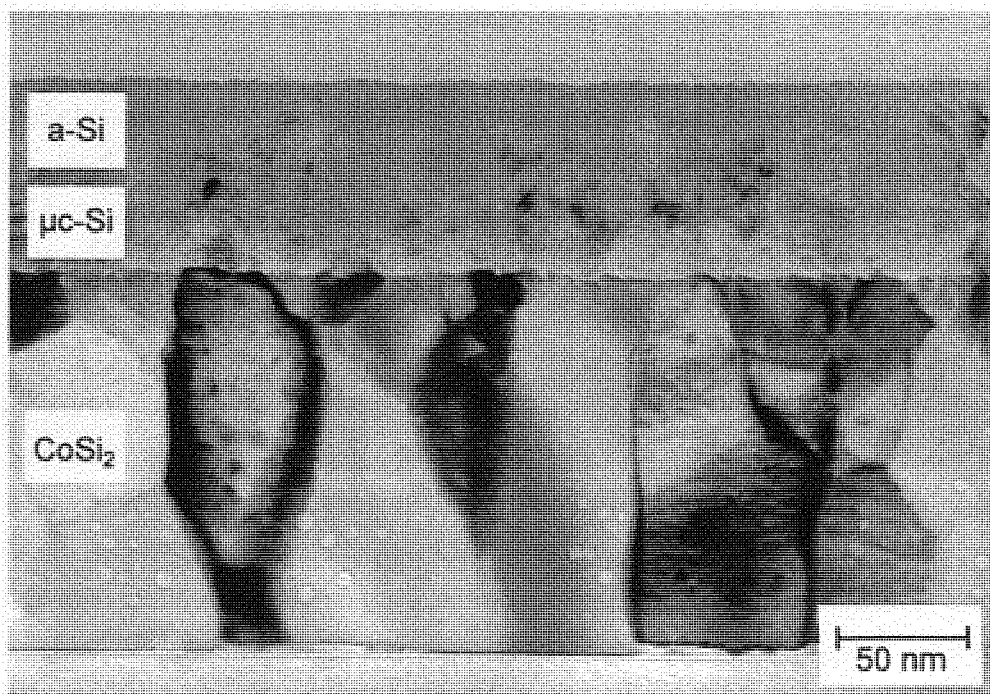


Abb. 8.51: TEM-Querschnittsaufnahme einer bei 600°C im Rohröfen getemperten 150 nm dicken CoSi_2 - und einer darüberliegenden 100 nm dicken ursprünglich amorphen Si-Schicht.

Um die Verwendbarkeit der CoSi_2 -Schichten als Rückseitenkontakte in Dünnschicht-solarzellen zu untersuchen, wurde folgende Zellstruktur hergestellt: Corning-Glas, 150 nm CoSi_2 (polykristallin), 20 nm $\mu\text{c-Si}$ p-Schicht, 1 μm $\mu\text{c-Si}$ i-Schicht, 20 nm $\mu\text{c-Si}$ n-Schicht, 100 nm TCO. Dabei wurden die CoSi_2 -Schicht in der MBE-Anlage aufgedampft, im Rohofen getempert und anschließend gereinigt. Die pin-Struktur wurde in der PECVD-Anlage (vgl. Kap. 4.1) deponiert. Beleuchtet wurden die 3 mm x 3 mm großen Zellen von der n-Seite. Abb. 8.52 zeigt die Kennlinie einer solchen Zelle mit $V_{\text{OC}}=388$ mV, $I_{\text{SC}}=10.1$ mA und einem Füllfaktor von 63 %. Aus dieser Kennlinie ergibt sich ein Wirkungsgrad von 2.5 %. Die Messung der Kennlinien war allerdings nicht immer reproduzierbar. Der Grund dafür könnten Kontaktschwierigkeiten zwischen der CoSi_2 - und der mikrokristallinen p-Schicht sein, welche durch Reste des Oberflächenoxids (vgl. Abb. 8.48 und 8.49) hervorgerufen werden könnten.

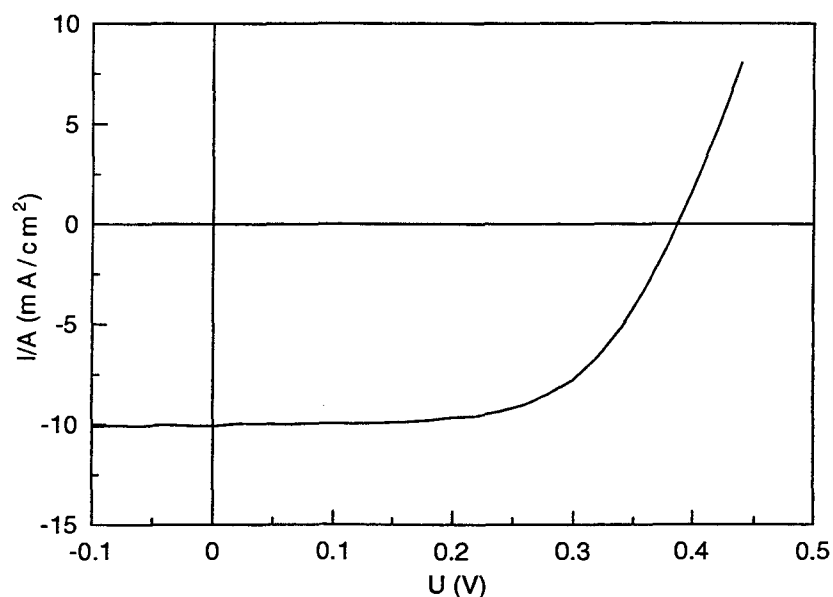


Abb. 8.52: Kennlinie einer im Text beschriebenen Zelle mit CoSi_2 -Rückseitenkontakt.

8.2d Diskussion

Es hat sich gezeigt, daß bei einer Temperatur von 550° polykristallines CoSi_2 mit Korngrößen von einigen 10 bis zu 100 nm auf Corning-Glas bzw. amorphen Substraten hergestellt werden kann. Eine Siliziumepitaxie auf diesen Kristalliten mit Hilfe von PECVD ist prinzipiell möglich, wie in Abb. 8.49 gezeigt wurde. Allerdings konnte das Oberflächenoxid auf der CoSi_2 -Schicht nicht vollständig entfernt werden. Es scheint andere Eigenschaften als das

natürliche Oxid auf kristallinem Silizium zu besitzen, welches durch das gleiche Reinigungsverfahren entfernt werden konnte. Da die Epitaxie nur lokal und auf sehr kleinen Flächen erfolgte, zeigten die Schichten im Raman-Spektrum identische Eigenschaften wie die bei gleichen Parametern auf Corning-Glas deponierten Schichten. An der Grenzfläche waren jedoch keine Löcher zu erkennen, wie sie oft bei Depositionen von $\mu\text{c-Si}$ auf Corning-Glas zu finden sind. Dies stellt einen Vorteil für den Kontakt zwischen den beiden Schichten dar.

Die Reste der Oxidschicht sind vermutlich auch die Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Kennlinien der untersuchten Zellen. Die in Abb. 8.52 gezeigte Kennlinie besitzt jedoch vergleichbare oder sogar etwas bessere Eigenschaften als mit gleichen PECVD-Depositionsparametern auf Corning-Glas hergestellte mikrokristalline pin-Dünnschichtsolarzellen [115]. Damit wurde gezeigt, daß bei niedrigen Temperaturen hergestellte polykristalline CoSi_2 -Schichten prinzipiell als Rückseitenkontakte geeignet sind. Die Oxidschicht stellt jedoch kein prinzipielles Problem dar. Wenn z. B. alle Schichten in situ unter Vakuum hergestellt werden können, tritt diese Zwischenschicht nicht auf.

Die in situ bei 550°C in der MBE-Anlage hergestellten Si-Schichten auf CoSi_2 zeigen gute strukturelle Eigenschaften und sind als Keimschichten für PECVD-Depositionen geeignet. Die Schichtrauhigkeit (vgl. Abb. 8.50) ist vermutlich auf eine nicht exakte Stöchiometrie der CoSi_2 -Schicht zurückzuführen. Die im Rohofen getemperten ursprünglich amorphen Si-Schichten auf amorphem Co:Si (1:2) zeigen den gewünschten Effekt einer von der Grenzfläche ausgehenden Kristallisierung (s. Abb. 8.51). Da das Material aus dem Elektronenstrahlverdampfer jedoch vermutlich weniger kompakt ist als amorphe Siliziumschichten, welche durch PECVD hergestellt wurden, tritt eine vollständige Kristallisation erst bei Temperaturen oberhalb von 600°C ein. Dieses Konzept wäre aber bei der technischen Möglichkeit einer in situ-Deposition von amorphem PECVD-Silizium auf amorphen Co:Si (1:2)-Schichten vermutlich auch bei niedrigeren Temperaturen durchführbar.

Die starke Verschiebung der Linienpositionen zu niedrigen Wellenzahlen in den Raman-Spektren der laserkristallisierten Schichten lassen auf eine Verschleppung von Kobaltatomen in die Siliziumschicht schließen. Eine solche Linienverschiebung wird auch bei einer starken Dotierung der Schichten beobachtet [64, 65]. Vermutlich werden die Schichten im Bereich der Grenzfläche aufgeschmolzen, so daß es zu einer meßbaren Diffusion kommt. Die Laserkristallisierung ist auch für diese Anwendung interessant, allerdings ist eine wesentlich genauere Kontrolle über die Pulsenergie und eine Verbesserung der Strahlhomogenität (vgl. Kap. 7.1.1) erforderlich.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ein zentraler Punkt dieser Arbeit war die Herstellung mikro- bzw. polykristalliner Siliziumschichten bei niedrigen Temperaturen auf preiswerten Substraten wie z. B. Corning-Glas. Die Kristallite sollten sich möglichst von der Substratgrenzfläche bis zur Schichtoberfläche erstrecken und eine maximale laterale Ausdehnung besitzen, um die Rekombination von Ladungsträgern bei einem Einsatz der Schichten für photovoltaische Anwendungen zu vermeiden. Ein wesentliches Werkzeug dabei war die Laserkristallisierung mit Hilfe eines gepulsten Nd-YAG-Lasers, der das Kernstück einer für die homogene und strukturierte Laserkristallisierung aufgebauten Anlage darstellt. Dazu gehören eine Laser-Mikroskop-Einheit, eine Dreistrahl-Interferenzanlage und eine Aufdampfanlage. Zur Kristallisierung wurden Pulse einer Wellenlänge von 1064 und 532 nm verwendet. Der Wasserstoffgehalt der zur Kristallisierung hergestellten amorphen PECVD-Schichten wurde durch Tempern von 7-8 % auf unter 1 % reduziert, um die Ablationsschwelle über die Kristallisationschwelle anzuheben.

Die homogene Laserkristallisierung bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm erlaubt eine Kristallisierung von amorphen Siliziumschichten einer Dicke bis zu 800 nm. Die Kristallite erstrecken sich von der Substratgrenzfläche bis zur Schichtoberfläche und zeigen eine laterale Ausdehnung von mehreren hundert nm. Die strukturellen Eigenschaften der Schichten entsprechen damit den für einen Einsatz in Solarzellen geforderten Voraussetzungen. Eine Vorzugsorientierung der Kristallite wurde nicht beobachtet. Unter Berücksichtigung der Kristallitgrößen und der Oberflächenmorphologie der Schichten einer Dicke von 400-500 nm lag die optimale Pulsenergie pro cm^2 zwischen 200 und 400 mJ. Die Energiefenster und die optimalen Energien zur Laserkristallisierung hängen auf Grund von Interferenzeffekten stark von der Schichtdicke ab. Messungen der Oberflächenreflektivität während der Laserbestrahlung belegen, daß eine Kristallisierung immer mit einem Aufschmelzen des Materials verbunden war.

Ein Vergleich der strukturellen Eigenschaften von amorphen Siliziumschichten, die bei 1064 bzw. 532 nm Anregungswellenlänge kristallisiert wurden, ergab einen wesentlichen Unterschied in der Oberflächenmorphologie der Schichten. Diejenigen, die bei 1064 nm kristallisiert wurden, zeigen eine mit der Pulsenergie zunehmende Oberflächenrauigkeit in der Größenordnung der Schichtdicke. Eine Kristallisierung bei 532 nm dagegen erzeugt glatte Oberflächen. Dieser Unterschied ist auf nichtlineare selbstverstärkende Effekte für die Probenerwärmung bei 1064 nm zurückzuführen, die bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm nicht auftreten. Ein Vergleich der Energiefenster, in denen eine Kristallisierung möglich ist, zeigt, daß bei der Absorption im nahen IR solche Effekte eine wesentliche Rolle

spielen. Simulationsrechnungen ergaben einen mittleren Absorptionskoeffizienten der a-Si-Schichten vor dem Aufschmelzen während der Laserpulse, der um etwa einen Faktor 7 über dem linearen Absorptionskoeffizienten liegt. Da bei 1064 nm der Absorptionskoeffizient des aufgeschmolzenen Materials um zwei Größenordnungen auch über dem mittleren Wert für amorphes Silizium liegt, stellt das Aufschmelzen einen weiteren selbstverstärkenden Effekt für das Erwärmen der Schichten dar. Daher werden bei 1064 nm laterale Temperaturgradienten weiter erhöht und verursachen eine laterale Propagation der Kristallisationsfronten. Da die Dichte von kristallinem Silizium niedriger ist als diejenige von flüssigem Material, schiebt die Kristallisationsfront einen Teil des noch flüssigen Materials vor sich her. Bei einem Zusammenlaufen der Fronten während der Abkühlung der Schicht bilden sich die beobachteten Oberflächenpeaks.

Für 250 nm dicke Schichten auf Corning-Glas bzw. Quarz liegt das Energieintervall von der Kristallisations- bis zur Ablationsschwelle für 532 nm Anregungswellenlänge zwischen 70 und 500 mJ/cm², für 1064 nm zwischen 400 und 590 mJ/cm². Die Abhängigkeit der Kristallitgrößen von der Pulsenergie konnte mit Hilfe von Simulationsrechnungen auf die Aufschmelztiefe der Schichten zurückgeführt werden. Dabei zeigte sich, daß für $\lambda=532$ nm die Schichten bei den verwendeten Pulsenergien nur während des ersten Laserpulses vollständig aufgeschmolzen werden. Eine maximale Kristallitgröße wird nur bei einem Aufschmelzen der gesamten Schicht erreicht. Die durch die Materialkontraktion bei der Kristallisation verursachten Dehnungsspannungen sind bei 1064 nm Wellenlänge geringer als bei 532 nm, da durch lateralen Materialtransport Spannungen abgebaut werden können.

Eine gewünschte selektive Kristallisierung bei 1064 nm konnte nicht ausgenutzt werden. Auf Grund der zur Kristallisierung erforderlichen Reduzierung des Wasserstoffgehaltes stieg der Absorptionskoeffizient der amorphen Siliziumschichten so weit an, daß er sich im nahen IR kaum noch von dem des mikrokristallinen Materials unterscheidet.

Die Schichten, welche auf Corning-Glas kristallisiert wurden, zeigten Verunreinigungen aus dem Substrat vor allem durch Bor und Aluminium im Bereich der Substratgrenzfläche. Diese Verunreinigungen wurden durch das Aufschmelzen der Schichten an der Substratgrenzfläche verursacht. Versuche mit transparenten hochschmelzenden Diffusionsbarrieren aus SiO₂ und SiN haben eine Reduzierung der Verunreinigungen in den Siliziumschichten ergeben. Für die Herstellungsverfahren solcher Diffusionsbarrieren besteht jedoch Optimierungsbedarf. Um eine unerwünschte Materialdiffusion zu vermeiden, ist auch die Festphasenkristallisation von Interesse, die unter Durchführung von cw-Laserkristallisierung untersucht wurde.

Mit Hilfe der strukturierten Laserkristallisierung konnte gezeigt werden, daß laserkristallisierte Keimpunkte in einer amorphen Matrix einen wesentlichen Einfluß auf die

thermische Kristallisierung der Schichten haben. Durch Raman-Spektroskopie und TEM konnte eine höhere durchschnittliche Kristallitgröße in den thermisch kristallisierten Bereichen um die Keimpunkte nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist eine bevorzugte Nukleation an der Grenzfläche der laserkristallisierten Punkte in Verbindung mit einer erhöhten Kristallisationsgeschwindigkeit an Zwillings Ebenen in $\langle 112 \rangle$ -Richtung. Ein Einfluß der Spannungen im Bereich der Keimpunkte auf das Kristallisationsverhalten, über den in der Literatur berichtet wurde, konnte nicht beobachtet werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit bei 600°C lag zwischen $1.2 \cdot 10^{-10}$ und $2.2 \cdot 10^{-10}$ m/s. Die thermisch erzeugten Kristallite erreichten eine Größe bis zu $2 \mu\text{m}$. AFM-Untersuchungen zeigten, daß sich die thermisch kristallisierten Bereiche um 1.6 % der Schichtdicke gegenüber dem amorphen Material absenken und eine sehr glatte Oberfläche aufweisen. Der Grund dafür liegt in dem Dichteunterschied zwischen amorphem und mikrokristallinem Silizium.

Die Epitaxieversuche mit CoSi_2 -Schichten haben gezeigt, daß dieses Material für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen wegen seiner geringen Gitterfehlpassung und seiner hohen Leitfähigkeit interessant ist. Eine Siliziumepitaxie durch PECVD ist auf polykristallinem bei Temperaturen von 550°C hergestelltem CoSi_2 prinzipiell möglich. Schwierigkeiten ergeben sich durch die Oxidation der CoSi_2 -Schichtoberfläche an Luft, so daß eine in situ-Deposition aller Schichten technisch realisiert werden müßte. Solarzellen, bei denen eine CoSi_2 -Schicht als Rückseitenkontakt verwendet wurde, zeigten auf Grund der Oxid-Zwischenschicht Kontaktprobleme. Die Kennlinien waren aber gemessen an der Qualität der PECVD-deponierten mikrokristallinen Schichten mit den Standardzellen vergleichbar. Die Laserkristallisierung auf CoSi_2 -Schichten erfordert auf Grund der hohen Absorption des metallischen Materials eine bessere Kontrolle über die Laserenergie und die Strahlhomogenität.

Die mit Hilfe der Laserkristallisierung hergestellten mikrokristallinen Siliziumschichten müssen für den photovoltaischen Einsatz elektrisch genauer charakterisiert werden. Die Bestimmung der Ladungsträgerdichten und -beweglichkeiten durch Hall-Messungen waren bisher nicht möglich, da sich zwischen den undotierten Schichten und den Chrom-Kontakten hohe Schottky-Barrieren ausbildeten. Experimente mit anderen Kontaktmaterialien bzw. Kontaktierungsverfahren sind erforderlich. Zur Passivierung der Defekte an den Korngrenzen müssen Experimente zur Wasserstoffbeglimmung der Schichten durchgeführt werden.

Zur Herstellung mikrokristalliner Schichten einer Dicke von mehreren Mikrometern, die für eine ausreichende Lichtabsorption in Solarzellen erforderlich sind, soll die vorbereitete Aufdampfanlage eingesetzt werden. Hier kann das Material in situ lagenweise aufgedampft und laserkristallisiert werden.

Anhang: Erläuterungen zu den Simulationsrechnungen

Unter der Voraussetzung, daß die Dicke der zu kristallisierenden Schicht klein ist gegen den Durchmesser der Laserpulse, kann die Berechnung von transienten Temperaturprofilen während und nach den Pulsen auf ein eindimensionales Problem reduziert werden. Für den einfachen Fall einer homogenen, unendlich dicken Schicht lautet die eindimensionale Form der Wärmeleichung unter Vernachlässigung der Abstrahlung von der Schichtoberfläche

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{\rho C_p} I(z, t) + \frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right), \quad (\text{A.1})$$

wobei $I(z, t)$ die Intensität des Laserlichtes in der Schichttiefe z zu dem Zeitpunkt t bezeichnet. T stellt die Temperatur, ρ , C_p , κ und α die Dichte, die spezifische Wärme, die thermische Leitfähigkeit und den Absorptionskoeffizienten des Materials dar. In einem homogen absorbierenden Medium gilt für die Intensität des Laserlichtes

$$I(z, t) = I_0(t) \cdot (1 - R)e^{-\alpha z}. \quad (\text{A.2})$$

$I_0(t)$ ist die einfallende Laserintensität und R die Reflektivität der Schichtoberfläche. Für den Fall eines Mehrschichtsystems, wie es z. B. für eine amorphe Siliziumschicht auf einem transparenten Substrat vorliegt, und bei einer Berücksichtigung von Phasenumwandlungen kommt eine analytische Lösung der partiellen Differentialgleichung (A.1) nicht in Betracht. Statt dessen muß die Gleichung durch Diskretisierung gelöst werden. Dazu wird die bestrahlte Schicht bzw. das Schichtsystem in dünne Schichtelemente der Dicke Δz aufgeteilt. Jede dieser dünnen Schichtelemente trage den Index i , wobei $i=1$ die Oberflächenschicht sei. Mit T_{b_i} wird im folgenden die Temperatur des i -ten Schichtelementes bezeichnet. Für die optischen und thermischen Parameter jeder Schicht muß berücksichtigt werden, zu welchen Teilen sie sich aus amorpher, kristalliner oder flüssiger Phase zusammensetzt. Für die Laserintensität an der Oberflächenschicht gilt

$$I_1(t) = I_0(t) \cdot (1 - R). \quad (\text{A.3})$$

Die Reflektivität der Oberfläche wurde im Rahmen der Simulation aus der Materialzusammensetzung der obersten 20 nm berechnet. Für das i -te Schichtelement ergibt sich dann

$$I_i(t) = I_{i-1}(t) \cdot e^{-\alpha_{i-1} \Delta z}, \quad (\text{A.4})$$

wobei α wie die anderen Materialkonstanten davon abhängt, ob die dünne Schicht jeweils amorph, kristallin oder geschmolzen ist. Bei einer bekannten Temperatur Tb_i aller Schichtelemente zum Zeitpunkt t kann die Temperatur Ta_i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ berechnet werden, wobei Δt für ein sehr kleines Zeitintervall steht. Die während dieses Zeitintervalls in der i -ten Schicht absorbierte Energie beträgt

$$\Delta Q_{\text{abs}} = I_i(t) \cdot (1 - e^{-\alpha_i \Delta z}) \cdot \Delta t. \quad (\text{A.5})$$

Die gleichzeitig durch Wärmediffusion in das bzw. aus dem Schichtelement transportierte Energie berechnet sich zu

$$\Delta Q_{\text{diff}} = \left(\kappa_- \cdot \frac{Tb_{i-1} - Tb_i}{\Delta z} + \kappa_+ \cdot \frac{Tb_{i+1} - Tb_i}{\Delta z} \right) \cdot \Delta t, \quad (\text{A.6})$$

wobei

$$\kappa_- = (\kappa_{i-1} + \kappa_i) / 2 \quad \text{und} \quad \kappa_+ = (\kappa_{i+1} + \kappa_i) / 2 \quad (\text{A.7})$$

gilt. Die neue Temperatur der i -ten Schicht ergibt sich zu

$$Ta_i = Tb_i + (\Delta Q_{\text{abs}} + \Delta Q_{\text{diff}}) / C_p \rho \Delta z. \quad (\text{A.8})$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur dann, wenn keine Phasenumwandlung stattfindet. Falls $Tb_i = T_m$ oder $Tb_i < T_m \leq Ta_i$ oder $Ta_i \leq T_m < Tb_i$, so findet ein Aufschmelzen oder eine Kristallisation des i -ten Schichtelementes statt. Die Schmelztemperatur wird mit T_m bezeichnet. Der Ausdruck

$$\Delta Q' = \Delta Q_{\text{abs}} + \Delta Q_{\text{diff}} - (T_m - Tb_i) C_p \rho \Delta z \quad (\text{A.9})$$

gibt die Energie an, welche für ein Aufschmelzen zur Verfügung steht (falls $Tb_i \leq T_m$) oder durch Kristallisation freigesetzt wird (falls $Tb_i > T_m$).

$$\Delta FF = \Delta Q' / \Delta H_m \rho \Delta z \quad (\text{A.10})$$

stellt den aufgeschmolzenen oder kristallisierten Anteil der Schicht während der Zeit Δt dar, wobei ΔH_m für die Schmelz- bzw. Kristallisationswärme steht. Der neue Anteil berechnet sich dann zu

$$FF_i(t + \Delta t) = FF_i(t) + \Delta FF_i. \quad (\text{A.11})$$

Falls $0 \leq FF_i \leq 1$, so gilt $Ta_i = T_m$. Ist $FF_i > 1$, so ist das Schichtelement vollständig aufgeschmolzen und die Energie

$$\Delta Q'' = (FF_i - 1)\Delta H_m \rho \Delta z \quad (A.12)$$

steht für eine weitere Erwärmung des Materials zur Verfügung. Nach der Berechnung wird FF_i 1 gesetzt. Falls $FF_i < 0$, so ist das Schichtelement vollständig kristallisiert. Die Energie

$$\Delta Q'' = FF_i \Delta H_m \rho \Delta z \quad (A.13)$$

repräsentiert ein weiteres Abkühlen. FF_i wird 0 gesetzt. Schließlich kann die neue Schichttemperatur

$$Ta_i = T_m + \Delta Q'' / C_p \rho \Delta z \quad (A.14)$$

berechnet werden. Nachdem alle i Schichtelemente berechnet worden sind, wird für alle i $Tb_i = Ta_i$ gesetzt und die Berechnung für den Zeitpunkt $t + \Delta t$ fortgesetzt.

Bei der Wahl der Zeit- und Schichtdiskretisierung ist das Stabilitätskriterium

$$\kappa \Delta t / C_p \rho (\Delta z)^2 < \frac{1}{2} \quad (A.15)$$

der partiellen Differentialgleichung zu beachten. Die folgenden Randbedingungen müssen berücksichtigt werden:

- das Temperaturprofil zum Zeitpunkt $t = 0$
- kein Energieverlust von der bestrahlten Oberfläche
- $\lim_{z \rightarrow \infty} = \text{const.}$

Die für die Simulation verwendeten Parameter sind auf der nächsten Seite aufgeführt. Erläuterungen zu der Wahl dieser Parameter finden sich z. T. im Anschluß an die Tabelle. Falls der jeweilige Wert für Silizium von der Phase oder der Laserwellenlänge abhängt, so ist diese angegeben. Die Parameter für das transparente Oxid sind mit „Oxid“ bezeichnet. Bei Berücksichtigung von Phasenumwandlungen muß eine besonders feine Zeit- und Schichtdiskretisierung gewählt werden, um die Stabilitätskriterien der partiellen Differentialgleichung nicht zu verletzen. Die Absorptionskoeffizienten für die amorphe und die kristalline Phase stammen aus eigenen Messungen. Eine Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften wurde nicht berücksichtigt. Statt dessen wurden z. B für die

Oberflächenreflektivität und die Wärmeleitfähigkeit Werte für Durchschnittstemperaturen in der Schicht gewählt.

Auflistung der Simulationsparamter:

Parameter	Bez.	Einheit	Wert	Phase	λ (nm)	Quelle
Dicke eines Schichtelements	Δz	cm	$5 \cdot 10^{-7}$			
Zeitelement	Δt	s	$5 \cdot 10^{-12}$			
Absorptionskoeffizient	α	cm^{-1}	$1 \cdot 10^5$	amorph	532	Messung
			$2 \cdot 10^4$	kristallin	532	Messung
			$1.1 \cdot 10^6$	flüssig	532	[35]*
			$1 \cdot 10^3$	amorph	1064	Messung
			$9 \cdot 10^2$	kristallin	1064	Messung
			$7.1 \cdot 10^5$	flüssig	1064	[35]*
Oberflächenreflektivität	R	1	0.3	amorph	532+ 1064	[87]**
			0.3	kristallin	532+ 1064	[116]**
			0.7	flüssig	532+ 1064	[35]*
Schmelztemperatur	T_m	$^{\circ}\text{C}$	1150	amorph		[37]
			1400	kristallin		[116]
Wärmeleitfähigkeit	κ	$\frac{\text{mJ}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$	11	amorph		[36]
			240	kristallin		[36]***
			500	flüssig		[36]
			15	Oxid		[36]
Dichte	ρ	g / cm^3	2.33	amorph, kristallin, flüssig		[36]
			2.3	Oxid		[28, 85]
spezifische Wärme	C_p	$\text{J} / \text{g} \cdot \text{K}$	1	amorph, kristallin, flüssig		[36]
			1	Oxid		[36]
Schmelz- bzw. Kristallisationswärme	ΔH_m	J / g	1300	amorph, kristallin		[36]

- * Lineare Inter- bzw. Extrapolation der in [35] angegebenen Werte.
- ** Ein Absinken der Reflektivität bei Erwärmung des Materials wurde berücksichtigt (vgl. Abb. 8.17 und [79, 80]).
- *** Die Wärmeleitfähigkeit von kristallinem Silizium fällt stark mit steigender Temperatur. Daher wurde die Wärmeleitfähigkeit im Bereich des Schmelzpunktes von a-Si angenommen (vgl. auch [116]).

Bemerkung zur Genauigkeit der Simulation:

Wegen der Diskretisierung des Problems treten Mittelungsfehler auf. Die Mittelung der Wärmeleitfähigkeit zwischen benachbarten Schichtelementen (s. Gl. A.7) führt u. a. zu einer starken Überschätzung der Erwärmung der obersten 5 nm des Substrats an der Grenzfläche zu Schicht, die in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 zu erkennen ist.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Meier, R. Flückinger, H. Keppner und A. Shah, Appl. Phys. Lett., **65** (7), 860 (1994)
- [2] T. Baba, T. Matsuyama, T. Sawada, T. Takahama, K. Wakisaka und S. Tsuda, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **358**, 895
- [3] A. Nakajima, T. Suzuki, M. Yoshimi und K. Yamamoto, 13th European Solar Energy Conference and Exhibition, Nice, France, 1550 (1995)
- [4] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K.-D. Ufert, P. Giannoulès, J. Koehler, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **420**, 3 (1996)
- [5] J.M. Poate, J.W. Mayer, *Laser Annealing of Semiconductors*, Academic Press (1982)
- [6] P. Torres, J. Meier, U. Kroll, N. Beck, H. Keppner, A. Shah, Proc. of the 26th IEEE, Anaheim, USA (1997), to be published
- [7] A. Wohllebe, R. Carius, W. Klein, H.J. Schäffer, *Hochtemperatur-Vakuumprobenhalter für handelsübliche Lichtmikroskope*, Patentanmeldung, Forschungszentrum Jülich (1997)
- [8] R.A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press (1991)
- [9] INSPEC, *Properties of Amorphous Silicon*, Second Edition, The Gresham Press, England (1989)
- [10] H. Wagner, *Anwendungen von amorphen Siliziumschichten*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, 689 (1986)
- [11] W.E. Spear, Adv. in Phys., **26**, 811 (1977)
- [12] H. Overhoff, P. Thomas, *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics 114 (1989)
- [13] J.Y.W. Seto, J. Appl. Phys., **46** (12), 5247 (1975)
- [14] G. Baccarani, B. Riccò, J. Appl. Phys., **49** (11), 5565 (1978)
- [15] J.W. Orton, M.J. Powell, Rep. Prog. Phys., **43**, 1267 (1980)
- [16] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park (1986)
- [17] R. Pretorius, J.M. Harris, M.A. Nicolet, Solid-State Electron., **21**, 667 (1978)
- [18] S. Mantl, Mater. Sci. Rep. **8**, 1 (1992)
- [19] S. Saitoh, H. Ishiwara, S. Furukawa, Appl. Phys. Lett., **37**, 203 (1980)
- [20] R.T. Tung, J.M. Gibson, J.C. Bean, J.M. Poate, D.C. Jacobson, Appl. Phys. Lett., **40**, 684 (1982)
- [21] F.A. d'Avitaya, J.A. Chroboczek, C. d'Anteroches, G. Glastre, Y. Campidelli, E. Rosenscher, J. Cryst. Growth, **81**, 463 (1987)
- [22] R.T. Tung, F. Schrey, Appl. Phys. Lett., **54**, 852 (1989)

- [23] R.T. Tung, *Mater. Chem. Phys.*, **32**, 107 (1992)
- [24] A.E. White, K.T. Short, J.L. Batstone, D.C. Jacobson, J.M. Poate, K.W. West, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 479 (1979)
- [25] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno, J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 50 (1987)
- [26] S. Mantl und H.L. Bay, *Appl. Phys. Lett.* **61** (3), 267 (1992)
- [27] C.W.T Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen, J. Hornstra und C.N.A.M. Aussems, *J. Appl. Phys.* **71**, 5 (1992)
- [28] *Materialinformation*, Barium-Borosilikatglas (Cornig-Code 7059), Fa. Schröder Spezialglastechnik (1993)
- [29] K. Yamamoto, A. Nakashima, T. Suzuki, M. Yoshimi, H. Nishio und M. Izumina, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1751 (1994)
- [30] J. Kanicki, *Amorphous & Microcrystalline Semiconductor Devices*, **2**, Artech House, Boston, London (1992)
- [31] P. Hapke, *VHF-Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$): Einfluß der Plasmaanregungsfrequenz auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften*, Dissertation, RWTH Aachen (1995)
- [32] M. Hacke, *Aufbau einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage zur Herstellung von CoSi_2/Si -Heterostrukturen und in Silizium vergrabener SiO_x -Schichten sowie Charakterisierung dieser Schichtsysteme*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. Jül-3294 (November 1996)
- [33] E.H.C. Parker (Hrsg.), *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum Press, New York (1985)
- [34] D. Turnbull und M.H. Cohen, in *Modern Aspects of the Vitreous State*, Hrsg.: J.D. McKenzie, Butterworths, London, **1**, 38 (1960)
- [35] K.M. Sharev, B.A. Baum und P.V. Gel'd, *Sov. Phys. Solid State*, **16**, 2111 (1975)
- [36] K. Shimizu, S. Imai, O. Sugiura und M. Matsumura, *Jap. J. Appl. Phys.*, **30**, 2664 (1991)
- [37] E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, D.C. Jakobson, *Appl. Phys. Lett.*, **42** (8), 698 (1983)
- [38] F. Spaepen und D. Turnbull, in *Laser-Solid Interactions and Laser Processing*, Hrsg.: S.D. Ferris, H.J. Leamy und J.M. Poate, Am. Inst. Phys., New York, **73** (1979)
- [39] L. Csepregi, E.F. Kennedy, J.W. Mayer und T.W. Sigmon, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3906 (1978)
- [40] R. Drosd und J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **53**, 397 (1982)
- [41] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill International Book Company, New York (1977)
- [42] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*, (Topics in Applied Physics, Vol. **50**), Springer Verlag, Berlin (1982)

- [43] J.S. Lannin, *Semiconductors and Semimetals*, **21**, Part B, 159 (1984)
- [44] M.H. Brodsky, in *Light Scattering in Solids I*, Hrsg.: M. Cardona, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1975)
- [45] B.E. Warren, *X-Ray-Diffraction*, Addison-Wesley (1969)
- [46] P.H. Fuoss, K.S. Liang, und P. Eisenberger, *Grazing Incidence X-Ray Scattering*, in *Synchrotron Radiation Research*, Hrsg.: R.Z. Bachrach, Bd. 1. Plenum (1992)
- [47] L. Houben, *Strukturelle Eigenschaften von Mikrokristallinem Silizium im Übergang zwischen mikrokristallinem und amorphem Wachstum*, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1995)
- [48] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, dritte Ausgabe (1993)
- [49] A. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press (1994)
- [50] U. Zastrow, *Dreidimensionale Ortsaufgelöste Sekundärionenmassenspektroskopie*, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen (1989)
- [51] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, *Applied Optics*, **20** (8), 1333, (1981)
- [52] J. Eichler, H.J. Eichler, *Laser*, Springer-Verlag (1991)
- [53] *Operation and Maintenance Manual for the Powelite 8000 Series Laser*, Fa. Continuum (1993)
- [54] A. Klatt, *Herstellung von Keimschichten für die Kristallisation amorpher Siliziumschichten*, Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen (1996)
- [55] F. Finger, persönliche Mitteilung, Forschungszentrum Jülich, ISI-PV (1996)
- [56] P. Mei, J.B. Boyce, M. Hack, R.A. Lujan, G.B. Anderson, D.K. Fork und S.E. Ready, *Appl. Phys. Lett.* **64** (9), 1132 (1994)
- [57] A. van Wieringen und N. Warmholtz, *Physica* **22**, 849 (1956)
- [58] H. Schanks, C.J Fang, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, und S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **100**, 43 (1980)
- [59] G.B. Anderson, R.Z. Bachrach, K. Winer, J.B. Boyce, F.A. Ponce, R.I. Johnson und S.E. Ready, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc Vol.* **192**, 669 (1990)
- [60] T.R. Hart, R.L. Aggerwal und B. Lax, *Phys. Rev. B*, **1**, 638 (1970)
- [61] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius und F. Finger, *Philosophical Magazine A* **75** No. 1, 31 (1997)
- [62] Z. Iqbal, S. Veprek, A.P. Webb und P. Capezzuto, *Solid State Communications*, **37**, 993 (1981)
- [63] I.H. Campbell und P.M. Fauchet, *Solid State Communications*, **58** (10), 739 (1986)
- [64] G. Abstreiter, M. Cardona und A. Pinczuk, *Light scattering in Solids IV*, Springer Verlag, Berlin, pp. 5-150 (1984)

- [65] A. Compaan, G. Contreras, und M. Cardona, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **23**, 117 (1984)
- [66] H. Richter, Z.P. Wang und L. Ley, Solid. St. Commun, **39**, 625 (1981)
- [67] S. Veprek, F.-A. Sarrot und Z. Iqbal, Phys. Rev. B, **36**, 3344 (1987)
- [68] I. De Wolf, J. Vanhellemont, A. Romano-Rodrigues, H. Norström und H.E. Maes, J. Appl. Phys, **71** (2), 898 (1992)
- [69] M. Hirose, M. Taniguchi, Y. Osaka, Proc. 7th Int. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh, 1976, Ed. W.E. Spear, Edinburgh Univ. Press, 352 (1977)
- [70] L. Houben, persönliche Mitteilung, Forschungszentrum Jülich, ISI-PV (1997)
- [71] J.S. Im und H.J. Kim, Appl. Phys. Lett., **63** (14), 1969 (1993)
- [72] P. Mei, J.B. Boyce, M. Hack, R. Lujan, S.E. Ready, D.K. Fork, R.I. Johnson und G.B. Anderson, J. Appl. Phys., **76** (5), 3194 (1994)
- [73] H.J. Kim, J.S. Im, M.O. Thomson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **283**, 703 (1993)
- [74] S.R. Stiffler und M.O. Thomson, Phys. Rev. Lett., **60**, 2519 (1988)
- [75] S.R. Stiffler, M.O. Thomson und P.S. Peercy, Phys. Rev. B, **43**, 9851 (1991)
- [76] R.I. Johnson, G.B. Anderson, J.B. Boyce, D.K. Fork, P.MeI, S.E. Ready und S. Chen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **297**, 533 (1993)
- [77] E.L. Mathé, J.G. Maillu, A. Naudon, E. Fogarassy, M. Elliq und S. De Unamuno, Applied Surface Science, **43**, 142 (1989)
- [78] F. Spaepen, Acta Metall., **26**, 1167 (1978)
- [79] K. Murakami, K. Takita und K. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys, **20**, L867 (1981)
- [80] G.E. Jellison und F.A. Modine, Appl. Phys. Lett., **41**, 180 (1982)
- [81] G.E. Jellison, und D.H. Lowndes, Appl. Phys. Lett., **51**, 352 (1987)
- [82] R.I. Johnson, G.B. Anderson, S.E. Ready und J.B. Boyce, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **219**, 407 (1991)
- [83] W. Rieger, M. Lanz, C.F.O. Graeff, C.E. Nebel, M. Stutzmann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **377**, 203 (1995)
- [84] T. Sameshima, Jpn. J. Phys., **32**, L1485 (1993)
- [85] *Quarzglas für die Optik - Daten und Eigenschaften*, Fa. Heraeus (1994)
- [86] R.G. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectroscopy, A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*, Wiley, New York (1976)
- [87] C.E. Nebel, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420** (1996) 117
- [88] U. Zastrow, persönliche Mitteilung, Forschungszentrum Jülich, ISI-PV (1997)
- [89] A. Compaan, M.E. Savage, A. Aydinly und T. Azfar, Solid State Communications, **90** (2), 77 (1994)
- [90] P.J. French, P.M. Sarro, R. Mallée, E.J.M. Fakkeldij, R.F. Wolffenbuttel, Sensors and Actuators A, **58**, 149 (1997)

- [91] H.S. Mavi, K.P. Jain, A.K. Shukla und S.C. Abbi,
J. Appl. Phys., **69** (6), 3696 (1991).
- [92] P.M. Fauchet, I.H. Campbell,
Journal of Non-Crystalline Solids, **137 & 138**, 729 (1991)
- [93] I. Abdulhalim, R. Beserman und R. Weil, Phys. Rev. B, **39** (2), 1081 (1989)
- [94] H.J. Goldsmid, M.M. Kaila, G.L. Paul, Phys. Status Solidi A, **76** (1), K31 (1983)
- [95] R.F. Wood, G.E. Giles, Phys. Rev. B, **23** (6), 2923 (1981)
- [96] C.R. Huang, M.C. Lee, Y.S. Chang, C.C. Lin und Y.F. Chao,
J. Phys. D: Appl. Phys., **23**, 729 (1990)
- [97] Landolt-Börnstein, New Series III / 22a
- [98] M. Balkanski, R.F. Wallis und E. Haro, Phys. Rev. B, **28**, 1928 (1983)
- [99] M. Heintze, P.V. Santos, C.E. Nebel und M. Stutzmann,
Appl. Phys. Lett., **64** (23), 3148 (1994)
- [100] T. Saito und I. Ohdomari, Philos. Mag. B, **43**, 673 (1981)
- [101] T. Saito und I. Ohdomari, Philos. Mag. B, **49**, 471 (1984)
- [102] J. Morgiel, W.I. Wu, A. Chiang und R. Sinclair,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **182**, 192 (1990)
- [103] D. Toet, B. Koopmans, P.V. Santos, R.B. Bergmann und B. Richards,
Appl. Phys. Lett., **69**, 24 (1996)
- [104] S.A. Lyon, R.J. Nemanich, N.M. Johnson und D.K. Biegelsen
Appl. Phys. Lett., **40**, 316 (1982)
- [105] W.J.H. Shins und S. Radelaar, J. Mater. Sci., **16**, 3153 (1981)
- [106] T. Matsuyama, T. Baba, T. Takahama, S. Tsuda, H. Nishiwaki, S. Nakano,
Proceeding, 12th EC photovoltaik Solar Energy Conference, Stephens Ed, 1827 (1994)
- [107] E. Bardet, J.E. Bourée, M. Cuniot, J. Diximier, P. Elkaim, P. Kae-Nune, J. Perrin,
J. Guillon, 13th EC-PVSEC, Nice, 183 (1995)
- [108] J.H. Kim, J.Y. Lee, K.S. Nam, J. Appl. Phys., **77** (1), 95 (1995)
- [109] J.L. Batstone, Phil. Mag. A, **67** (1), 51 (1993)
- [110] R. Sinclair, J. Morgiel, A.S. Kirtikar, I.W. Wu und A. Chiang,
Ultramicroscopy, **51**, 41 (1993).
- [111] T. Noma, T. Yonehara und H. Kuomi, Appl. Phys. Lett., **59**, 653 (1991)
- [112] H. Kumomi, F.G. Shi, Phys. Rev. B, **52**, 16753 (1995)
- [113] F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, M. Luysberg und M. Tzolov,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **452**, 725 (1997)
- [114] A. Wohllebe, *Inselwachstum von Übergangsmetallsiliziden auf Siliziumoberflächen*,
Diplomarbeit, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. Jül-2962 (September 1994)
- [115] P. Hapke, persönliche Mitteilung, Forschungszentrum Jülich, ISI-PV (1997)
- [116] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition,
John Wiley & Sons, New York (1981)

Danksagung

Bei Herrn Prof. H. Wagner und Herrn Prof. H. Lüth möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, meine Arbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik, Abteilung Photovoltaik durchführen zu können. Die hervorragende personelle und materielle Infrastruktur dieses Instituts hat entscheidend zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Dr. R. Carius, der durch sein fundiertes Fachwissen und seinen Überblick über viele Bereiche der Physik immer Antworten auf meine Fragen wußte und viele Ideen und Konzepte beisteuerte.

Bei Herrn Dipl. Ing. J. Klomfaß bedanke ich mich für seine Hilfe beim Aufbau der Anlage zur Laserkristallisierung. Vor allem in den Bereichen Steuer- und Regelungstechnik konnte ich auf seine langjährigen Erfahrungen zurückgreifen. Herr Dipl. Ing. J. Klomfaß war auch für die PDS-Messungen verantwortlich.

Ich möchte mich auch sehr herzlich bei unserer Diplomandin, Frau Dipl. Ing. A. Klatt, bedanken, die bei der Programmierung der Lasersteuerung mit vielen Unzulänglichkeiten der Steuerelektronik des Laserboards zu kämpfen hatte. Sie war am Gelingen der strukturierten Laserkristallisierung wesentlich beteiligt.

Herr Dipl.-Phys. L. Houben fertigte alle TEM-Aufnahmen und XRD-Messungen für diese Arbeit an. Seinem experimentellen Geschick und seinem tiefen Verständnis der Elektronenmikroskopie verdanke ich die Vielzahl der Aufnahmen und deren Interpretationen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Phys. L. Kappius, in dessen Anlage die CoSi_2 -Schichten hergestellt wurden, für die sehr gute Zusammenarbeit und den Aufwand, den die Schichtherstellung auf den für ihn teilweise exotischen Substraten verursacht hat.

In diesem Zusammenhang gilt mein besonderer Dank auch Herrn Dr. P. Hapke, der sehr großes Interesse an dem Silizidprojekt zeigte und die PECVD-Depositionen auf diesen und anderen Substraten in der Sechskammeranlage übernahm.

Der Konstruktion und der Werkstatt des ISI, namentlich Herrn Dipl. Ing. W. Klein, Herrn H. J. Schäffer, und Herrn H.M. Schwan danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit bei Entwurf und Fertigung von wichtigen Bauteilen meiner Apparaturen.

Bedanken möchte ich mich bei unseren (ehemaligen) Auszubildenden Herrn D. Schaffrath, Herrn M. Jaegers, Herrn C. Kunde und Herrn K. Küsters für ihren Einsatz beim Aufbau der Anlage zur Laserkristallisierung. Jede ihnen übertragene Aufgabe wurde schnell und sehr gewissenhaft erfüllt, oder es wurden Verbesserungen durch eigene Ideen eingebracht.

Vielen Dank auch an Herrn F. Eggenweiler für die Hilfe bei Computerproblemen und die Arbeiten an der Aufdampfanlage sowie die Vorbereitungsarbeiten an einer Beglimmungsapparatur, die auf Grund von unvorhergesehenen technischen Problemen leider nicht mehr zum Einsatz kam.

Bei Herrn Dipl. Ing. U. Zastrow bedanke ich mich für die SIMS-Messungen und bei Herrn Dr. K. Shot für die AFM-Aufnahmen. Die SEM-Aufnahmen entstanden durch die Hilfe von Herrn Dipl. Ing. H.-P. Bochem.

Für die Entwicklung meiner vielen und oft schwierigen Aufnahmen bedanke ich mich bei allen beteiligten, besonders aber bei Frau K. Barthels und Frau G. Wassenhoven. Auch wenn ich einmal in Zeitverzug war, konnte ich mich immer darauf verlassen, daß doch noch alles rechtzeitig fertig wurde.

Allen Kollegen des Instituts für Schicht- und Ionentechnik, die nicht namentlich erwähnt wurden, danke ich für fachlichen Rat, aber auch für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt auch all denen aus meinem privaten Umfeld, die mir oft Motivationshilfe waren und mir neuen Mut bei der Umsetzung meiner Promotion zugesprochen haben.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3513
März 1998
ISSN 0944-2952